1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXI (XXV)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1975

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC

DIN IAŞI

Tomul XXI (XXV)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1975

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2 1975

Secţia II

CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

Pag.

I. ROŞCA şi TIBERIU GOLGOŢIU, Compuşi de coordinaţie ai Fe(III) şi Cr(III) cu $(C_2H_5)_2P(S)CH_2COOH$ (rom., rez. rusă) 7

ANGELA LUCA, EUGEN NEAGU şi JULIETA LINDE, Studiul proprietăţilor dielectrice ale cîtorva cărbuni româneşti (franc., rez. rom.) 17

GH. IONESCU şi AL. DUCA, Analiza cinetică a urmelor de inoi cian (engl., rez. rom.) 25

NICOLETA CIUREANU şi RADU VASILIU, Băi de acid sulfanilic pentru obţinerea electrolitică a aliajelor fero-nichel (rom., rez. franc.) 33

CORNELIA LEONTE, C. CALISTRU, LIVIA IFRIM şi ILIE NIŢU, Cercetarea posibilităţilor de valorificare a carbonatului de calciu precipitat, deşeu rezultat în industria sodei caustice chimice (engl., rez. rom.) 39

ŞT. IVĂŞCANU şi OVIDIU ROMAN, Contribuţii privind valorificarea nichelului din catalizatori uzaţi (I), (rom., rez. engl.) 47

I. TEOREANU şi MARIA GEORGESCU, Comportarea enstatitului în prezenţa de activatori (rom., rez. engl.) 53

MARIA CAPROŞU, MAGDA PETROVANU şi I. ZUGRĂVESCU, 1-Metilftalaziniu-ilide (V) (franc., rez. rom.) 61

EUGENIA COMANIŢĂ, C. GHIRVU şi MARIA DUMITRIU, Consideraţii asupra structurii electronice şi reactivităţii unor derivaţi de benzimidazol (engl., rez. rom.) 65

C. H. BUDEANU şi VALERIU ŞUNEL, Sinteze de substanţe anticanceroase (XIX) (engl., rez. rom.) 71

DOREL FELDMAN şi MARIA GHIMPU, Studii privind compatibilitatea polietilenei cu alţi polimeri (I) (engl., rez. rom.) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXI (XXV), Fasc. 1—2 1975

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

	Pp.
I. ROŞCA et TIBERIU GOLGOŢIU, Composés de coordination du Fe(III) et Cr(III) avec $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COOH$ (Romanian, Russian summary) . .	7
ANGELA LUCA, EUGEN NEAGU et JULIETA LINDE, L'étude des propriétés diélectriques de quelques charbons roumains (French, Romanian summary)	17
GH. IONESCU and AL. DUCA, Kinetic Determination of Cyanide Ions Traces (English, Romanian summary)	25
NICOLETA CIUREANU et RADU VASILIU, Bains d'acide sulfanidique pour l'obtention par voie électrolytique des alliages ferro-nickel (Romanian, French summary)	33
CORNELIA LEONTE, C. CALISTRU, LIVIA IFRIM and ILIE NIŢU, Investigations on the Evaluation Possibilities of Precipitate Calcium Carbonate Waste Material from Chemical Caustic Soda Industry (English, Romanian summary)	39
ST. IVĂŞCANU and OVIDIU ROMAN, Contributions to Nickel Recovery from Spent Catalysts (I) (Romanian, English, summary)	47
I. TEOREANU and MARIA GEORGESCU, The Behaviour of Enstatit in Presence of Activators (Romanian, English summary)	53
MARIA CAPROŞU, MAGDA PETROVANU et I. ZUGRĂVESCU, 1-Méthylphtalazinium-ylures (V) (French, Romanian summary)	61
EUGENIA COMANIŢĂ, C. GHIRVU and MARIA DUMITRIU, Some Considerations on the Electronic Structure and Reactivity of Some Benzimidazole Derivatives (English, Romanian summary)	65
C. H. BUDEANU and VALERIU ŞUNEL, Synthesis of Antitumor Substances (XIX) (English, Romanian summary)	71
DOREL FELDMAN and MARIA GHIMPU, Studies on Polyethylene Compatibility with others Polymers (I) (English, Romanian summary)	75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXI (XXV), Вып. 1—2 1975

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

И. РОШКА и ТИБЕРИЮ ГОЛГОЦИЮ, Координационные соединения Fe (III) и Cr(III) с $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COOH$ (рум., рез. русск) . . 7

АНДЖЕЛА ЛУКА, ЭУДЖЕН НЯГУ и ДЖУЛЬЕТА ЛИНДЕ, Исследование диэлектрических свойств некоторых румынских углей (франц., рез. рум.) 17

Г. ИОНЕСКУ и АЛ. ДУКА, Кинетическое определение цианид-следов (англ., рез. рум.) 25

НИКОЛЕТА ЧУРЯНУ и РАДУ ВАСИЛИУ, Ванны сульфаниловой кислоты для электролитическое получение сплавых Fe-Ni (рум., рез. франц.) 33

КОРНЕЛЯ ЛЕОНТЕ, К. КАЛИСТРУ, ЛИВИЯ ИФРИМ и ИЛИЕ НИЦУ, Исследование возможностей переоценки осажденного карбоната кальця — отхода при химическом производстве каустической соды (англ., рез. рум.) 39

ШТ. ИВЭШКАНУ и ОВИДИУ РОМАН, Вклад к освосении никеля с употребленных катализаторов (I) (рум., рез. англ.) 47

И. ТЕОРЯНУ и МАРИЯ ДЖЕОРДЖЕСКУ, Поведение энстатита в присутствии активаторов (рум., рез. англ.) 53

МАРИЯ КАПРОШУ, МАГДА ПЕТРОВАНУ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, 1-Метилфталазин-илиды (V) (франц., рез. рум.) 61

ЕУДЖЕНИЯ КОМАНИЦЭ, К. ГИРВУ и МАРИЯ ДУМИТРИУ, Данные относительно электроный структуры и реактивности некоторых производных бензимидазола (англ., рез. рум.) 65

К. Х. БУДЯНУ и ВАЛЕРЮ ШУНЕЛ, Синтез противоракого вещества (XIX) (англ., рез. рум.) 71

ДОРЕЛ ФЕЛЬДМАН и МАРИЯ ГИМПУ, Исследование совместимости полиэтилена с другими полимерами (I) (англ., рез. рум.) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secția I
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 542.957

COMPUȘI DE COORDINAȚIE AI Fe(III) ȘI Cr(III) CU $(C_6H_5)_2$ P(S)CH_2COOH

DE

I. ROȘCA și TIBERIU GOLGOȚIU

1. Introducere

În dorința de a obține compuși cu proprietăți deosebite s-au efectuat numeroase cercetări de coordinare a Fe(III) și Cr(III) cu liganzi bidentați care conțin atomi de O și S. În acest scop s-a obținut o mare varietate de compuși de coordinație ai Fe(III) și Cr(III) cu liganzi care conțin una din grupările: $=PO_2^-$, $=POS^-$, $=PS_2^-$, $-CO_2^-$ [1]...[6]. Continuînd cercetările cu scopul de a lărgi gama acestor produse, s-au utilizat și liganzi care conțin în aceeași moleculă două grupări capabile de a complexa : $=P=S$ și $-CO_2^-$. Astfel s-au obținut compuși termostabili și semiconductori provenind de la Cr(III) sau Fe(III) și $(C_6H_5)_2$ P(S)CH_2. COOH pe care-i prezentăm în această lucrare.

2. Partea experimentală.

2.1. Sinteza

Sinteza compușilor prezentați în această lucrare a fost efectuată prin mai multe metode și tehnici de lucru. Rezultatele cele mai bune au fost obținute prin refluxare cu apă sau cu solvenți organici (benzen, toluen, alcool etilic, alcool butilic) a amestecurilor formate din acetilacetonați sau acetați de Cr(III) sau Fe(III) și acidul $(C_6H_5)_2$ P(S)CH_2COOH, în raport molar 1 : 3. Amestecul de reactanți, cu o concentrație de 0,1 mol/l, s-a menținut sub refluxare pînă cînd nu s-a mai degajat din reacție acetilacetonă sau acid acetic. Produsele de reacție sînt insolubile în solvenții utilizați.

După terminarea reacției (circa 3 ore) partea solidă se separă prin filtrare și se spală de cîteva ori cu puțină soluție alcoolică, apoi se usucă pînă la pondere constantă la temperatura de 105°C.

Analiza chimică a produșilor obținuți care conțin Cr(III), respectiv Fe(III) indică compoziția redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Analiza chimică a produșilor obținuți

%	Cr (III)	C	P	S	H	Fe (III)	C	P	S	H
Experimental	5,80	57,30	10,40	10,75	4,28	6,20	57,00	10,50	10,70	4,29
Teoretic	5,92	57,46	10,60	10,94	4,10	6,33	57,20	10,55	10,89	4,08

Din analiza chimică a produselor obținute rezultă că fiecărui atom de Cr(III) sau Fe(III) îi corespund trei grupări anionice :

$$Cr((C_6H_5)_2\,P(S)CH_2COO)_3, \quad Fe((C_6H_5)_2\,P(S)CH_2COO)_3$$

2.2. Analiza termogravimetrică și cinetica descompunerii termice

Analiza termogravimetrică s-a efectuat cu ajutorul unui derivatograf P a u l i k - P a u l i k - E r d e l y, cu cantități de 50 mg substanță de analizat la o viteză de încălzire de 10°C/min, în intervalul de temperatură 20°...800°C.

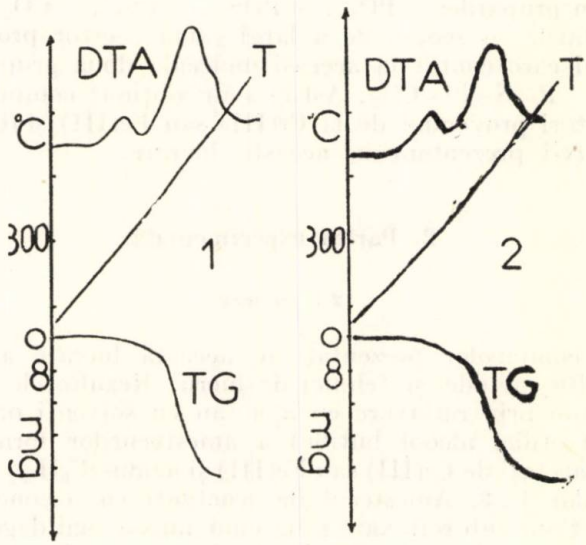


Fig. 1 — Termogramele compușilor de coordinație ai :
1 — Cr(III), *2* — Fe(III).

Descompunerea termică are loc pe faze (fig. 1). Prin încălzirea în aer a compușilor sintetizați se constată înlocuirea atomilor de sulf cu atomi de oxigen și apoi descompunerea în produse solide corespunză-

toare formulelor chimice brute $Cr_2O_3.3P_2O_5$, respectiv $Fe_2O_3.3P_2O_5$ și produse gazoase cărora nu am reușit să le stabilim compoziția.

Calitativ s-ar putea reprezenta descompunerea termică după următoarele reacții:

$$Cr((C_6H_5)_2\,P(S)CH_2COO)_3 \xrightarrow{O_2\ 300°C} Cr((C_6H_5)_2P(O)CH_2COO)_3 + SO_2 \xrightarrow{330°C} Cr_2O_3.3P_2O_5 + \text{prod. gaz.}$$

În mod asemănător se descompune termic și compusul care conține Fe(III). În acest caz înlocuirea atomilor de sulf cu cei de oxigen începe la temperatura de 295°C și se termină la temperatura de 325°C, când începe să se descompună produsul într-un compus solid corespunzător formulei $Fe_2O_3.3P_2O_5$ și produse gazoase.

Înlocuirea atomilor de sulf cu atomi de oxigen și descompunerea imediată a produșilor obținuți poate fi explicată prin caracterul reducător al sulfului și oxidant al oxigenului, prin tăria legăturii care se realizează între atomul de fosfor și atomul de sulf și a legăturii mai puternice care se stabilește între atomul de fosfor și atomul de oxigen. Deci gruparea $\equiv P=S$, sub acțiunea combinată a căldurii și a oxigenului, trece în gruparea $\equiv P=O$, care rezistă mai mult efectului caloric [2], [7]. Dacă atomul de sulf ar participa la formarea ciclurilor chelate stabilitatea termică ar fi mult mai mare [1], [2], [7].

Pierderea în greutate, de 10%, aleasă drept criteriu al stabilității termice, este înregistrată la temperatura de 395°C pentru compusul care conține Cr(III) și la 388°C pentru compusul care conține Fe(III).

Pentru reacțiile de descompunere termică ale compușilor studiați s-a calculat ordinul de reacție și energia de activare după metoda descrisă în [8]. Din calculele efectuate au rezultat valorile pentru ordinul de reacție (n) și energia de activare (E) indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

Valorile ordinului de reacție și ale energiei de activare

Compusul	Faza I		Faza II	
	n	E	n	E
Conține Cr(III)	0,8	37	0,9	43
Conține Fe(III)	0,85	32	0,9	39

2.3. Spectre de rezonanță electronică de opiu și infraroșii

Spectrele de rezonanță electrică de spin (RES) au fost înregistrate, pentru probe solide, la un spectrofotometru IFA — București.

Pentru proba etalon (nitrozodisulfonatul de potasiu), valoarea factorului g este 2,0055 iar cîmpul magnetic corespunzător centrului acestei probe este 3219,9 Gs. Frecvența de lucru la care s-au înregistrat spectrele

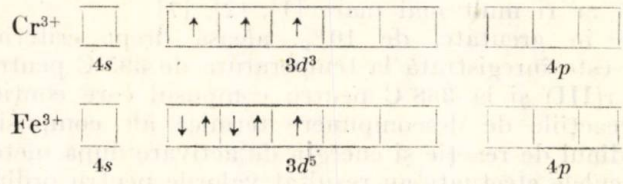
a fost de 9 030 MHz. Cu ajutorul datelor obținute din spectrele RES s-au calculat, după indicațiile din literatură [9], valorile factorului g, numărul de electroni impari care revin unui atom de Cr(III) sau Fe(III) și diferența între cîmpul magnetic corespunzător centrului probei de analizat și al probei etalon H (tabelul 3).

Tabelul 3

Valorile factorului g, numărul de electroni impari care revin unui atom de Cr(III) sau Fe(III) și diferența între cîmpul magnetic corespunzător centrului probei de analizat și al probei etalon

Compusul	g	H	Nr. electroni impari
Conține Cr (III)	1,9892	26	3
Conține Fe (III)	2,0085	7,5	1

Din datele prezentate rezultă că în structura electronică exterioară a ionului central Cr(III) se află trei electroni impari iar în cea a ionului central Fe(III) un singur electron impar :



Din aspectul și poziția benzilor de absorbție în IR ale compușilor studiați s-au dedus date importante pentru stabilirea structurii și configurației lor moleculare. Spectrele au fost înregistrate din pastile de bromură de potasiu în domeniul de 400...4 000 cm^{-1}, la un spectrofotometru Leitz-Wetzlar.

Rezultatele obținute au condus la concluzia că cele mai importante domenii de absorbție care pot fi folosite pentru atribuirea configurației moleculare corespund frecvențelor caracteristice pentru grupările:

$$-CO_2\ ,\ P=S,\ Cr-O,\ Fe-O.$$

Pentru acidul liber, $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COOH$, apare o bandă de absorbție intensă la 1 710 cm^{-3} datorită vibrației de valență a grupei C=O din gruparea carboxilică. Această bandă dispare din domeniul menționat la compușii sintetizați. Benzile atribuite vibrațiilor de valență ale legăturii CO din gruparea $-CO_2^-$, pentru compușii studiați, apar în domeniul 1 400... ...1 600 cm^{-1}. Compușii studiați se caracterizează prin dedublarea benzii ν_{CO} în ν_{as} și ν_s. Banda cu frecvență mai înaltă se atribuie ν_{as} și apare pentru compusul care conține Cr(III) la 1 600 cm^{-1} iar pentru compusul

care conține Fe(III) la 1 600 cm^{-3}. Banda cu frecvență mai joasă aparține ν_s și apare la 1 435 și 1 430 cm^{-3}, respectiv pentru compusul care conține Cr(III) și cel care conține Fe(III).

Modul de coordinare al grupei $-CO_2^-$ determină modificări caracteristice în spectrele IR ale combinațiilor complexe. Efectul general al coordinării constă în deplasarea benzilor de absorbție atribuite ν_{as} și ν_s. Astfel, coordinarea acestei grupe ca ligand bidentat prin atomii de oxigen determină creșterea frecvențelor ν_{as} și ν_s față de combinațiile în care această grupă apare ca ligand monodentat [10]...[15]. Valorile frecvențelor ν_{as} și ν_s, observate pentru gruparea $-CO_2^-$ legată monodentat în benzoat de sodiu, sînt 549 și 1 415 cm^{-1} [12]. Comportarea grupei $-CO_2^-$ ca ligand bidentat prin atomi de oxigen este confirmată prin diverse determinări structurale efectuate asupra combinațiilor complexe [1], [10]... ...[15]. Banda de absorbție foarte intensă, observată la compușii sintetizați la 1 430...1 435 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației de valență ν_{CO_2}, este deosebit de importantă, deoarece ea provine de la o grupare C=O punte. Deci gruparea $-CO_2^-$ bidentată se va coordina cu doi atomi centrali Cr(III) sau Fe(III), determinînd formarea complecșilor polinucleari (fig. 4). Benzile de absorbție atribuite grupării P=S în domeniul 750 și 580 cm^{-1} nu suferă modificări în compușii obținuți față de acidul liber, deducînd prin aceasta că nu se formează legături de coordinație $\equiv P=S\rightarrow$ $\rightarrow Cr(III)$ sau $\equiv P=S\rightarrow Fe$.

2.4. Spectre de raze X

Spectrele de raze X au fost înregistrate la un aparat Kristalloflex Siemens cu tub Roentgen cu radiații Cu(K), filtrate prin Ni, la o tensiune anodică de 35 kV și curent de 12 mA. Domeniul de difracție utilizat la acest aparat este $2\theta = 10°...45°$.

Din spectrele de raze X s-a calculat gradul de cristalinitate după metoda descrisă în [16], folosind relația

$$X_c = \frac{F}{F_c + F_a} \cdot 100, \tag{1}$$

în care : F_c — suprafața haloului cristalin, F_a — suprafața haloului amorf.

Pentru compusul care conține Cr(III) gradul de cristalinitate este de 13,8% iar pentru compusul care conține Fe(III) este de 8,8%. Rezultă că ambii compuși au un caracter bifazic, care pe lîngă starea de ordonare locală caracteristică stării amorfe prezintă și linii de difracție caracteristice stării cristaline. Probabil, gradul mic de cristalinitate este determinat în mare parte de grupările organice voluminoase care se împiedică reciproc în așezarea lor ordonată.

2.5. Determinarea conductibilității electrice

Deoarece compușii studiați conțin nuclee benzenice și cicluri chelate cu electroni delocalizați, este de așteptat ca aceștia să prezinte pro-

prietăți de semiconductori. În acest scop s-au determinat conductibilitățile electrice și s-a calculat energia de activare.

Conductibilitatea electrică s-a determinat în intervalul de temperatură 25°...200°C, pe pastile de substanță cu diametrul de 12 mm, obținute prin presare la o presiune de 10 t/cm^2. Determinările de rezistență electrică în funcție de temperatură s-au efectuat în aer, cu un megohmmetru Tesla-283, folosind electrozi de aluminiu cu secțiunea transversală de 1 cm^2. Măsurătorile de rezistență electrică ale pastilelor de analizat s-au efectuat prin răcire începînd de la temperatura de 200°C, pentru a elimina influența gazelor adsorbite și a umidității.

În vederea determinării energiei de activare s-a utilizat relația cunoscută :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2\,KT}. \tag{2}$$

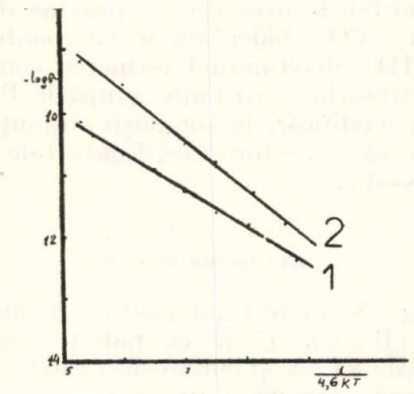


Fig. 2. — Variația conductibilității electrice cu temperatura pentru compușii de coordinație ai : *1* — Cr(III), *2* — Fe(III),

Prin reprezentarea grafică a acestei relații, trecînd în ordonată valorile log σ și în abscisă valorile $1/4{,}6\,KT$, se obține o dreaptă cu panta ΔE și ordonata la origină log σ_0 (fig. 2). Valorile conductibilității electrice σ [Ω^{-1} cm^{-1}] și ale energiei de activare ΔE [eV] sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

Valorile conductibilității electrice σ și ale energiei de activare ΔE

Compusul	σ_0 Ω^{-1}cm^{-1}	σ_{100} Ω^{-1}cm^{-1}	ΔE eV
Conține Cr(III)	$7{,}6.10^{-7}$	$4{,}1.10^{-12}$	0,65
Conține Fe(IIII)	$2{,}0.10^{-5}$	$1{,}1.10^{-10}$	0,85

Compușii sintetizați au conductibilități electrice, în domeniul de temperatură 20°...200°C, care verifică foarte bine legea clasică exponențială a semiconductorilor minerali (2).

3. Structura propusă a compușilor obținuți

Din datele experimentale referitoare la compușii sintetizați rezultă că fiecărui ion de Cr(III) sau Fe(III) îi corespund trei anioni $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COO^-$. Acești anioni pot funcționa prin intermediul atomilor de oxigen și sulf ca liganzi tridentați sau bidentați. Dacă ar funcționa ca liganzi tridentați ar rezulta pentru ionii Cr(III) și Fe(III) cifra de coordinație nouă (neobișnuită pentru acești ioni) iar dacă ar funcționa ca liganzi bidentați cifra de coordinație ar fi șase. După cum este cunoscut cifra de coordinație caracteristică pentru acești ioni este șase [1], [13]... ...[15].

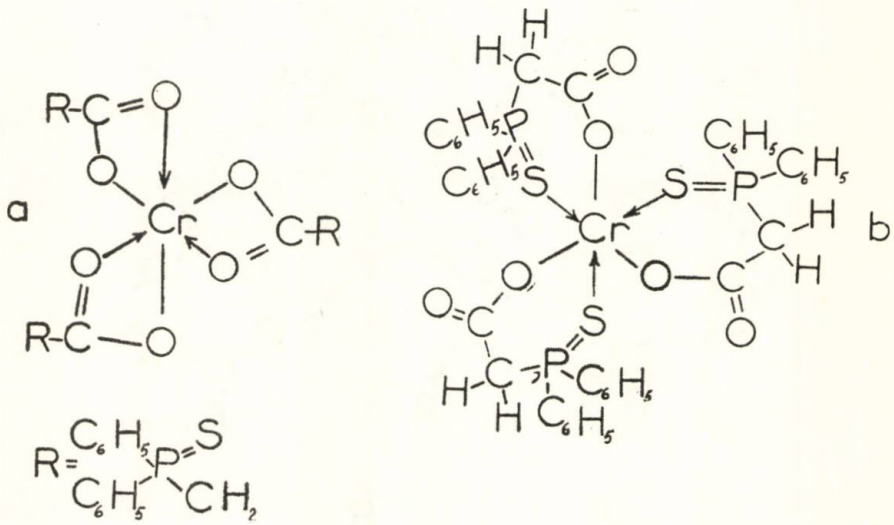


Fig. 3. — Structura propusă pentru complexul mononuclear.

Din spectrele de absorbție ale acestor compuși rezultă că anionii $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COO^-$ se leagă prin gruparea $-CO_2^-$ de ionii Cr(III) sau Fe(III) prin complexare bidentată, realizîndu-se astfel cifra de coordinație șase a ionului central. După cum este cunoscut [1], [13], [14], în cazul numărului de coordinație șase, dispunerea cea mai avantajoasă a liganzilor se realizează fără excepție după vîrfurile unui octaedru în centrul căruia se află ionul central.

Pentru compușii studiați, la formarea OM participă, de la ionul central, numai electronii și orbitalii subnivelelor $3d$, $4s$, $4p$. De la fiecare ligand bidentat participă la formarea OM patru electroni, angajați cîte

doi la fiecare legătură. Deci pentru înconjurarea octaedrică ionii $(C_6H_5)_2$. $P(S)CH_2COO^-$ participă la formarea OM cu doisprezece electroni, iar ionul Cr(III) participă cu trei electroni impari pe care îi are în învelișul exterior. Acești cincisprezece electroni, conform TCL, ocupă orbitalii de

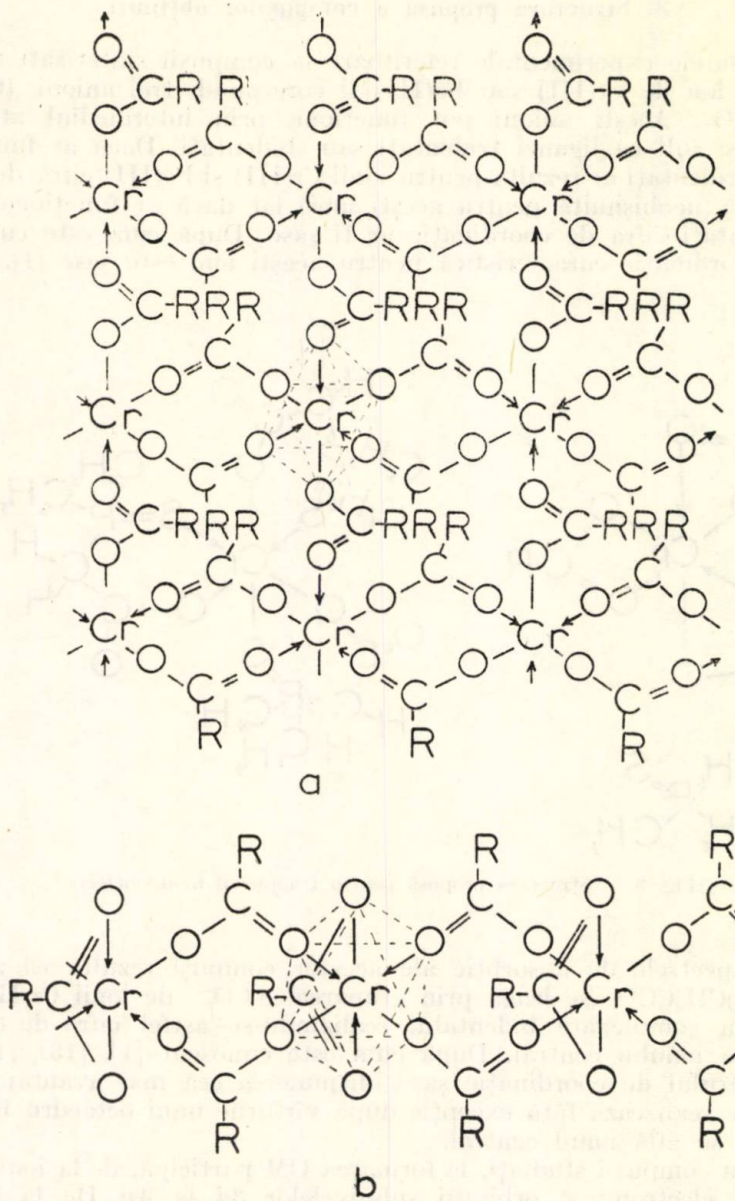


Fig. 4. — Structura propusă pentru complexul polinuclear.

legătură în următoarea succesiune : electronii care provin de la liganzi se vor plasa doi în a_1, șase în t_{1u} și patru în e_g. Electronii care provin de la ionul central Cr(III) se vor dispune pe orbitele neliante t_{2g}. Ionul central Fe(III) participă la formarea OM cu cinci electroni, din care numai unul necuplat. Toți acești cinci electroni ocupă orbitele neliante t_{2g}.

Faptul că acești compuși sînt insolubili și nu au putut fi izolați sub formă de combinații complexe mononucleare, poate fi presupus că s-ar datora unei structuri polimere [1], [2], [13]...[15].

Complexul mononuclear ipotetic ar corespunde structurii din fig. 3. De la această structură ipotetică, prezentată în două variante, ar putea rezulta structura complecșilor polinucleari. Totuși este puțin probabilă formarea unei structuri complexe cu participarea atomului de sulf ca ligand și neparticiparea în același timp ca ligand a ambilor atomi de oxigen din gruparea carboxilică. Afirmația se bazează pe faptul că nucleele benzenice cu caracter de acceptor de electroni ar atrage electronii atomului de fosfor de care este legat și sulful. La rîndul său atomul de fosfor, influențat de acțiunea nucleelor benzenice, va provoca o deplasare spre el a electronilor de legătură ai atomului de sulf. Din această cauză atomul de sulf își va angaja mai greu electronii în legături de complexare. Atomii de oxigen fiind situați la o distanță mai mare față de nucleele de benzen vor fi mai puțin influențați. Participarea atomilor de sulf la legături de complexare ar determina, în cazul compușilor studiați, formarea unor cicluri foarte mari (de doisprezece atomi) în structurile polimere.

Spectrele de absorbție IR nu indică o schimbare a frecvențelor caracteristice grupării P=S în compușii obținuți, față de aceeași grupare din acidul liber corespunzător. Din motivele arătate se poate considera că structura prezentată în fig. 3 *b* este puțin probabilă, ca de alt fel orice structură derivată din aceasta, inclusiv cele ale complecșilor polinucleari. Desigur pentru a stabili concluzii certe în legătură cu aceste observații mai sînt necesare și alte investigații.

Structurile cele mai probabile ale compușilor studiați sînt prezentate în fig. 4 și ar proveni din structura ipotetică a compușilor mononucleari (fig. 3 *a*). Acestei structuri îi corespunde o stabilitate mai mare a compușilor, justificată de stereochimia și unghiurile de legătură ce se realizează frecvent la tipuri asemănătoare de compuși [1]...[3], [14].

Reprezentările structurale ale compușilor studiați sînt considerate ca probabile, confirmarea sau infirmarea lor necesitînd noi date experimentale.

Primită la 18 februarie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică
și analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinațiilor complexe.* EDP, Buc., 1974.
2. Korșak V. V., *Progrese în chimia polimerilor,* (trad. din l. rusă). Ed. Șt., Buc., 1968.
3. Stone A. G. F., Graham G. A. W., *Inorganic Polymers.* Acad. Press, London, 1962.

4. Biedermann D., Z. Naturforsch., **B 29**, *1—2*, 65 (1974).
5. Golgoţiu T., Roşca I., Makromolek. Chem., **160**, 59 (1972).
7. Mortimer C. T., Thermochimica Acta, **8**, *3*, 265 (1974).
8. Coats W. A., Redfern P. J., Nature, **201**, 68 (1964).
9. Ursu I., *Rezonanţa electronică de spin*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1965.
10. Bellamy L. J., *Advances in Infrared Group Frequencies*. Methuen Ltd., Bungay, Suffolk, 1968.
11. Hardt H. D., Handus H., Z. anorg. Chem., **314**, 210 (1962).
12. Vrăbiescu E., *Studiul unor combinaţii complexe ale berilului cu acizi benzoici substituiţi*. Teză de doctorat, Univ. Buc., 1971.
13. Lewis J., Wilkinson G. R., *Modern Coordination Chemistry*. London, 1960.
14. Hein F., *Chemie der Komplexverbindungen*. Hirzel Verlag, Leipzig, 1971.
15. Adisson C. S., Walker A., J. Chem. Soc., **33**, 1 220 (1963).
16. Hermans H. P., Weidinger W. D., J. Polim. Sci., **4**, 709 (1960).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Fe(III) и Cr(III) с $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COOH$

(Резюме)

Получены координационные соединения железа Fe(III) и хрома Cr(III) с кислотой $(C_6H_5)_2P(S)CH_2COOH$. Эти координационные соединения представляют собой твердые нерастворимые полупроводники порошки.

Полученные продукты исследованы с помощью элементарного анализа, ИК и ЭПР спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

Термогравиметрический анализ этих соединений показал, что они начинают разлагаться на воздухе при температуре выше 300°C.

На основании экспериментальных и литературных данных авторы предлагают сртуктуру этих соединений.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE

C.D. 622.33; 621.317.374

L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE QUELQUES CHARBONS ROUMAINS *)

PAR

ANGELA LUCA, EUGEN NEAGU et JULIETA LINDE

1. Introduction

Dans la littérature de spécialité il y a peu de travaux concernants les propriétés diélectriques des charbons.

Band, Griffith et Maggs [1] ont publié en 1948 une étude, concernant les propriétés diélectriques des charbons qui contiennent de l'eau absorbée, en étudiant surtout le comportement des charbons sous la temperature de 0°C et pas les propriétés diélectriques du charbon proprement-dit.

Plus tard, M. P. Groenewege et ses collaborateurs [2] ont étudié la constante diélectrique des poudres des charbons bitumineux, en utilisant une méthode d'immersion. Les détérminations ont été effectuées à la température de la chambre, pour une fréquence de 1 MHz uniquement. Compte tenu que la méthode est indirecte il est probable que les résultats soient affectés par des erreurs de diverses natures.

Une étude systématique des propriétés diélectriques de quelques charbons de Japon a été effectuée par I. Myasita et ses collaborateurs, les résultats obtenus faisant l'objet de plusieurs travaux [3]...[6].

Dans ce qui suit on étudie les propriétés diélectriques de quelques charbons de la Vallée de Jiu.

2. La préparation des échantillons et le mode de travail

On a étudié les échantillons des cinq sortes de charbons récoltés dans la Vallée de Jiu. Selon la couche d'origine les échantillons ont été numérotés avec *3*, *5*, *6*, *7* et *13*, respectivement. Les résultats des analyses chimiques de ces charbons sont donnés dans le tableau 1.

En dehors de ces composants, ont été mis en évidence par analyse spectrale les éléments donnés dans le tableau 2.

On ne peut pas employer la méthode de l'immersion à cause des erreurs dues à la nonhomogénéité diélectrique du système. Dans notre cas, les charbons étant exceptionellement friables, l'obtention des disques parfaitement circulaires à faces planes parallèles, condition indispensable pour éviter les erreurs dues aux irrégularités de forme, est impossible. Selon [3], les disques préparés de la même sorte de charbon,

*) Présenté lors de la session scientifique jubilaire „60 ans d'enseignement electrotechnique à Jassy", 21—23 décembre 1972.

Tableau 1

L'analyse chimique des charbons

Composants		Couche *3*	Couche *5*	Couche *6*	Couche *7*	Couche *13*
Humidité [%]	en étuve	3,85	3,62	3,67	4,27	3,26
	sur P_2O_5	3,78	3,28	3,48	3,92	3,95
Charbon [%]	p_{in}	65,78	69,18	69,96	69,58	64,835
	p_u	68,41	71,77	72,62	72,67	67,02
Cendre [%]	p_{in}	8,50	5,42	5,12	5,66	7,04
	p_u	8,84	5,64	5,40	5,915	7,28
Volatils [%]	p_{in}	32,14	36,24	41,89	36,36	35,89
	p_u	33,57	39,51	43,49	37,17	37,10
Volatils totaux [%]	p_{in}	36,125	41,70	45,56	40,63	39,15
Cocs [%]	p_{in}	63,875	58,3	54,44	59,37	60,85
	p_u	66,44	60,49	56,51	62,83	62,90
Charbon fixe [%]	p_{in}	55,325	52,88	49,32	53,71	53,81
	p_u	57,595	54,85	51,11	56,915	55,62
Substances combustibles [%]	p_{in}	87,65	90,96	91,21	90,07	90,7
	p_u	91,16	94,36	94,6	94,085	92,72
Soufre total [%]	p_{in}	0,683	2,38	1,68	2,58	4,355
	p_u	0,72	2,47	1,75	2,69	4,495
Azote [%]	p_{in}	1,15	1,65	1,956	2,067	1,70
	p_u	1,19	1,71	2,02	2,15	1,75
Hydrogène [%]	p_{in}	5,48	6,05	5,99	5,67	5,69
	p_u	5,69	6,27	6,21	5,92	5,87
SiO_2 [%]	p_{in}	0,78	0,844	1,14	0,25	2,01
	p_u	0,81	0,88	1,2042	0,27	2,078
	cendre	9,15	9,93	22,301	4,503	28,55
P [%]	p_{in}		0,0094	0,0135	0,0061	0,029
	p_u		0,0098	0,014	0,0064	0,03
	cendre		0,1744	0,265	0,108	0,41

p_{in} se rapporte à l'échantillon initial non séché ; p_u se rapporte à l'échantillon séché.

Tableau 2

Eléments mis en évidence par analyse spectrale

L'élement	Les charbons	Observations
Ba	*3, 5, 6, 7*	
Be	*3, 5, 7*	
B, Mn, Mg, Al, Ca, Ti, Te	*3, 5, 6, 7, 13*	L'échantillon *3* présente la plus grande quantité de Ti
V	*7*	
Ga	*3, 6, 7*	

mais de provenance différente, présentent des valeurs différentes pour la permitivité à cause des propriétés individuelles de l'échantillon. De plus, dans les fissures des disques peuvent rester des molécules d'eau

même après le dessèchement. Un autre mode de préparation des échantillons serait possible par l'utilisation des mélanges [6] de charbon poudre — paraffine, mélanges à distribution uniforme du charbon en paraffine et la fraction de volume de chaque mélange rigoureusement constante. Dans ce cas on doit employer une formule de calcul pour la permitivité du charbon et pour la tangente de l'angle des pertes, qui est approximative, valable seulement pour un certain modèle. Donc, on a préparé les échantillons en pastillant la poudre de charbon ; le charbon a été broyé dans un moulin à billes, passé par un tamis de 0,08 mμ et ensuite pastillé dans une matrice de 13 mμ diamètre, à une pression de $1{,}3 \cdot 10^5$ N/cm^2.

Parce que l'humidité fait augmenter tant la valeur de la constante diélectrique que le facteur de pertes, dans le domaine dess bases fréquences, elle doit être complètement enlevée [5].

Selon la littérature de spécialité le dessèchement dans l'étuve à 105°C conduit à une pérmitivité légèrement supérieure à celle d'un échantillon séché en vide, probablement à cause de l'oxydation de certaines substances.

On peut vérifier cet aspect aussi par l'augmentation pondérale en temps des échantillons mis à sécher dans l'étuve.

On considère plus indiquée la déhydratation pendant 3...4 mois en présence de l'anhydride phosphorique.

Parce que certaines pastilles obtenues en poudre de charbon séchée en préalable à 105°C (soit en air, soit en vide) étaient très friables, tandis que le dessèchement des échantillons après pastillage était superficiel, ce qu'on a vérifié par mesures, on a séché la poudre dans un exicateur à P_2O_5 et seulement ensuite on l'a pastillée.

Pour mettre en évidence l'influence du dessèchement on a préparé deux séries d'échantillons : a) pastilles en poudre séchée 4 mois sur P_2O_5, dans un exicateur ; b) pastilles en poudre non séchée.

Les mesures de la constante diélectrique et de la tangente de l'angle des pertes ont été effectuées à l'aide d'un Q-mètre.

Les détérminations ont été faites pour des fréquences 7 kHz...50 MHz et des températures 15°C...110°C.

3. Résultats expérimentaux

Dans le tableau 3 on trouve les valeurs de la permitivité et de la tg δ pour les échantillons en poudre non séchée, respectivement séchée sur P_2O_5, pour les cinq sortes de charbon étudiés.

Les valeurs correspondent aux fréquences 7 kHz...50 MHz et à la température de 20°C.

On remarque les valeurs assez élevées de ε et de tg δ pour les échantillons non séchés. Il est évident le role de l'humidité et la nécessité du dessèchement des échantillons.

À la fréquence de 7 kHz les valeurs de ε varient entre 3,34 et 5 pour les échantillons séchés, tandis que pour ceux non séchés elles varient entre 3,92 et 5,75.

Tableau 3

Valeurs de la permitivité et du tg δ *pour les sortes de charbon étudiés*

Couche			*3*	*5*	*6*	*7*	*13*
7 kHz	ε	séché	3,6	4,75	3,34	4	5
		non séché	5	5,75	3,92	4,17	5,72
	tgδ	séché	0,0017	0,0037	0,0061	0,0058	0,0047
		non séché	0,013	0,0114	0,0174	0,0133	0,0104
50 MHz	ε	séché	3,52	4,35	2,4	3,2	4,5
		non séché	3,6	5	3	4	5
	tgδ	séché	0,01	0,0046	0,0078	0,0089	0,0062
		ngn séché	0,019	0,0128	0,0198	0,0159	0,015

À 50 MHz les valeurs de ε varient entre 2,4...4,5 pour les échantillons séchés et entre 3...5 pour ceux non séchés. Il en résulte que ε diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente. Les pertes ne depassent pas la valeur tg $\delta = 0{,}1$.

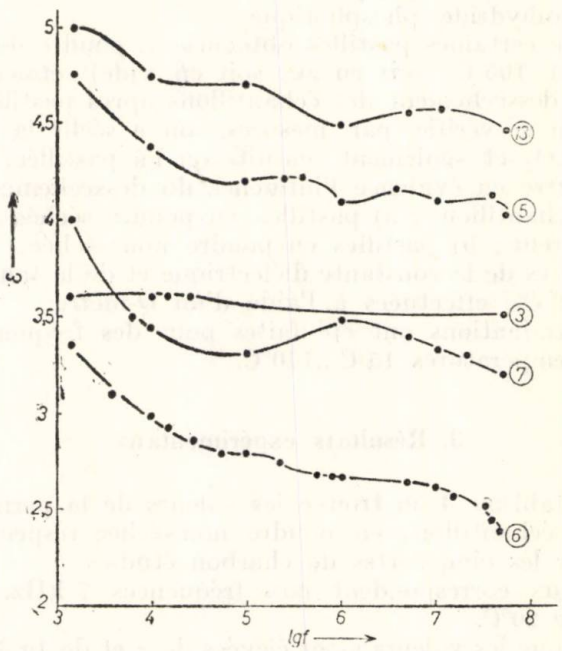


Fig. 1

Dans les fig. 1 et 2 sont présentées les variations de ε et de tg δ en fonction de la fréquence, à la température de 20°C, pour les échantillons séches. On y voit que l'échantillon *6*, le plus riche en charbon, a

la moindre valeur de ε, tandis que l'échantillon *13*, avec le plus faible pourcentage de charbon, a la plus grande valeur de ε. Il est probable [8] que la présence des groupes polaires OH ou CO, plus abondantes dans les charbons moins riches en C, en y constitue la cause.

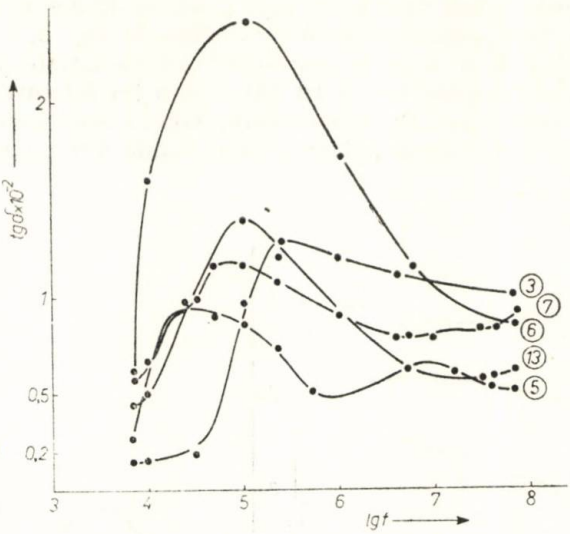


Fig. 2

Dans la fig. 1 on peut observer que c'est le charbon de la troisième couche qui est le moins dispersif tandis que le plus dispersif est celui de la sixième couche. En général ε diminue quand la fréquence augmente.

L'échantillon *7* présente une légère augmentation de ε environ à la fréquence de 1 MHz. De la forme des courbes on constate que les variations les plus prononcées apparaissent à la limite des basses fréquences, pour les fréquences moyennes et hautes les variations en étant beaucoup moindres.

En analysant les courbes représentées dans la fig. 2 on constate que l'échantillon *6* présente les plus grandes pertes. On constate de même que tous les échantillons, tant aux basses qu'aux hautes fréquences, ont des pertes diélectriques petites.

La forme des courbes représentées dans les fig. 1 et 2 suggère que le role principal est joué par la polarisation structurale. Pendant le dessèchement des échantillons il est possible qu' il apparaisse une différence de structure entre l'intérieur et la surface des grains de poudre et par conséquent par pastillage on peut obtenir un milieu non homogène du point de vue électrique. Sur la surface de séparation des grains peuvent s'accumuler des charges électriques. Dans le domaine des basses fréquences les charges peuvent osciller en phase avec le champ électrique ap-

pliqué et donc tg δ a des petites valeurs. Dans le domaine des hautes fréquences l'intérvalle entre deux oscillations étant très petit, les charges accumulées aux intérfaces n'ont pratiquement le temps nécessaire pour osciller et, par conséquent, dans ce domaine de fréquences aussi les pertes diélectriques ont des valeurs reduites .

Aux fréquences intermédiaires tg δ peut avoir des valeurs plus grandes, comme on peut observer d'ailleurs dans la fig. 2.

Dans les fig. 3 et 4 on a représenté les variations de ε et de tg δ en fonction de la température, à 10 kHz, pour les échantillons séchés. On constate que ε croît avec la temperature. Nous associons cette augmentation à la mobilité des groupes polaires, plus grande à une température supérieure.

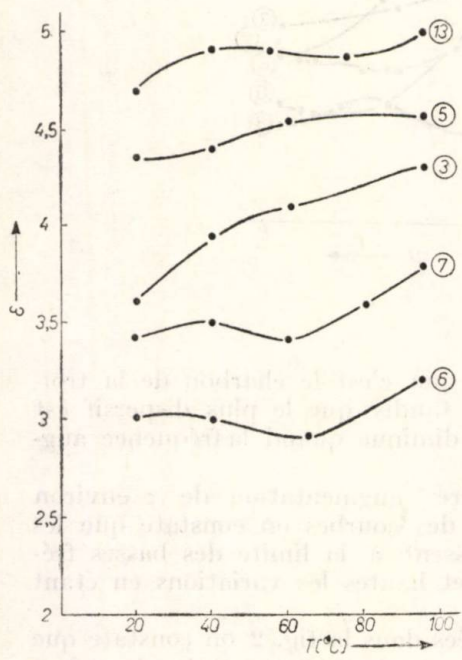


Fig. 3

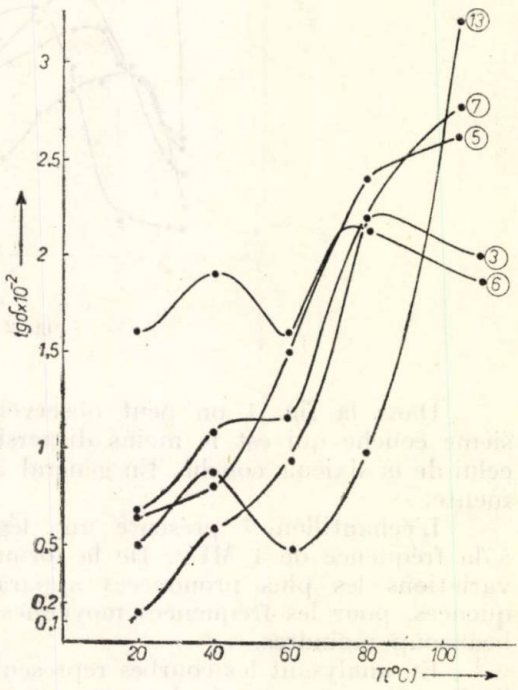


Fig. 4

D'ailleurs on observe dans la fig. 1 que l'échantillon *3* est le moins dispersif, ε variant très peu avec la fréquence, donc l'augmentation prononcée de la constante diélectrique avec la température, à 10 kHz, peut être attribuée à l'augmentation de la mobilité des groupes polaires. Dans la fig. 4 on remarque que l'échantillon *13* a l'augmentation la plus prononcée de tg δ avec la température. Pour l'échantillon *3* on observe que tg δ présente un maximum à $T = 75°C$, suivi d'une légère diminution.

Dans la fig. 5 on montre les variations, en fonction de la température, de tg δ et de ε pour le charbon du sorte *6*, échantillons nonséchés, à 5 MHz. On remarque l'influence exercée par la disparition de l'eau sur les propriétés diélectriques du charbon. Tant ε que tg δ ont des valeurs inférieures pour le charbon séché. Si l'on compare les courbes de variation

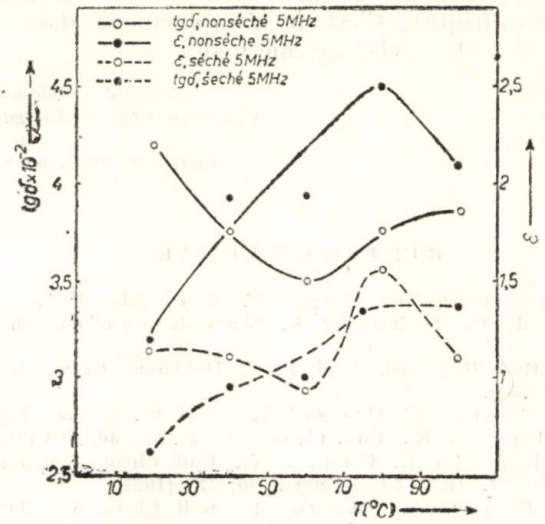


Fig. 5

de ε en fonction de la température pour le charbon séché et respectivement non séché on remarque que pour le charbon séché ε présente une légère augmentation avec la température tandis que pour le charbon nonséché la variation est plus prononcée. Elle a un maximum environ à 85°C et commence à diminuer ensuite. Cette forme de la courbe de variation de ε avec la température montre que lors de l'augmentation de la température, outre la possibilité d'orientation plus facile des groupes polaires — possibilité mise en évidence par la légère croissance de ε lors de l'augmentation de la température — il apparait un procès de disparition, de l'eau de l'échantillon. Pendant le dessèchement les groupes polaires OH gagnent une plus grande mobilité ce qu'explique l'augmentation prononcée de ε avec la température, pour l'échantillon non séché. Lors du dépassement d'une certaine température le nombre des groupes polaires OH diminue, ce qui explique la diminution de ε au delà de 85°C. Pour des températures supérieures à 85°C, la différence entre les constantes diélectriques des échantillons séchés, respectivement non-séchés, tend à disparaître. Très révelente est la forme de la courbe tg δ en fonction de température, pour l'échantillon non-séché. On remarque la valeur de tg δ à $T=20$°C, supérieure à toutes les valeurs obtenues pour les échantillons séchés (fig. 2). Cette valeur de tg δ peut être attribuée à l'eau contenue

par l'échantillon. À 60°C, tant l'échantillon séché que celui nonséché ont pour tg δ une valeur minimum liée au mouvement des groupes polaires contenus dans le charbon.

Il en résulte que les propriétés diélectriques dépendent de la composition des charbons, donc caractérisent chaque couche à part.

Parce que l'eau contenue dans le charbon influence les valeurs de ε et de tg δ il est indispensable de sécher le charbon avant les mesures des constantes diélectriques. C'est le dessèchement dans l'exicateur, sur P_2O_5, qui s'est avéré la meilleure méthode.

Reçue le 25 janvier 1974

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Anorganique et Analytique
et
Chaire de Physique et d'Electronique

BIBLIOGRAPHIE

1. Bond R. L., Griffith M., Maggs F. A. P., Disc. Faraday Soc., **3**, 29 (1948).
2. Groenewege M. P., Schuyer I., Van Krevelen D. W., Fuel, **34**, 339 (1955).
3. Miyasita I., Bull. Res. Inst. Appl. Elec., Hokkaido Univ., **5**, 123 (1953); Ibid., **6**, 117 (1954).
4. Miyasita I., Miura R., Higasi K., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 148 (1956).
5. Miyasita I., Higasi K., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 513 (1957).
6. Higasi K., Miyasita I., Ozawa Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 546 (1957).
7. Sillars R. W., J. Inst. Elec. Engrs., **80**, 378 (1937).
8. Miyasita I., Higasi K., Kugo M., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 550 (1957).
9. Ellis C., Proc. Roy. Soc. (London), **212** A, 1 (1952).

STUDIUL PROPRIETĂŢILOR DIELECTRICE ALE UNOR CĂRBUNI ROMÂNEŞTI

(Rezumat)

S-au efectuat măsurători ale constantei dielectrice şi tangentei unghiului de pierderi, la cinci sorturi de cărbuni româneşti, în gama de frecvenţe 7 kHz...50 MHz, într-un interval de temperatură 20°...110°C, folosind un *Q*-metru; pentru măsurători s-au preparat pastile din praf de cărbune neuscat, uscat în prealabil în etuvă de vid şi uscat în exicator pe P_2O_5.

Proprietăţile dielectrice depind de compoziţia chimică a cărbunilor şi deoarece apa conţinută în cărbune influenţează valorile lui ε şi tg δ se impune uscarea acestora, procedeul cel mai indicat fiind uscarea pe P_2O_5.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C 661.8..87

KINETIC DETERMINATION OF CYANIDE IONS TRACES

BY

GH. IONESCU and AL. DUCA

1. Introduction

The detection and determination of small amounts of cyanide ions are very important because of their extreme toxicity.

A review of the principal available for the detection and determination of small amounts of cyanide ions have been reported by L. S. Bark aud H. G. Higson [1].

The kinetic method of chemical analysis permits the determination of submicroamounts of cyanide ions. This method is based on the catalytic activity of cyanide ions, on their inhibiting action or on their activating action in some reactions; also, the cyanide ions are able to alter catalytic polarographic currents of some systems metal — ligand agent.

The catalytic activity of cyanide ions on the benzoin condensation of picolyne aldehyde was used by I. E. Poziomek and coworkers [2] for the detection of these ions The detection sensitivity was of 5 $\mu g/cm^{-3}$.

Some reactions catalysed by ferments are inhibited by metal ions as Ag^+, Hg^{2+} et al. Between metal ions and ferments, a catalytically inactive complex is formed. The ferment is replaced from the metal — ferment complexes by cyanide ions, because the cyanide — metal complexes are generally more stable. In this way cyanide ions are a catalyst promoter. The sugar invertion, catalysed by invertase and inhibited by Ag^+ and Hg^{2+} ions [3], [4] was used by D. Mealor and A. Towshend for cyanide ions determination in the concentration range of $10^{-6}...10^{-7}$ $mol.l^{-1}$.

The inhibiting action of cyanide ions was evidenced in some reactions catalysed by metallic ions. Using the auto-oxidizing reaction of ascorbic acid, catalysed by Cu^{2+} ions, cyanide concentrations of $10^{-6}...10^{-7}$ $mol.l^{-1}$ were determined by A. Mattola and H. Freiser [5]. The reaction rate of this reaction decreases because the catalytic activity of metal — cyanide ions complex is always less than that of free metallic ions.

Cyanide concentrations as little as $10^{-6}...10^{-7}$ $mol.l^{-1}$ were determinated by V. F. Toropova and coworkers [6], [7], using the influence of cyanide ions on the catalytic polarographic currents in Ni^{2+} — ethylene diamine — CN^- and Ni^{2+} — hydroxylamine — CN^- systems.

The aim of the present paper consists in the utilisation of oxydizing reaction of sulphanilic acid with potassium persulphate for the cyanide ions determination. This reaction was found to be catalysed by Ag^+ ions and activated by ethylene diamine [8]; the cyanide ions are an inhibiting agent, because their complex $[Ag(CN)_2]^-$ has a stability constant of 10^{14} times higher than that of $[Ag(En)_2]^+$ complex[1]) [9].

[1]) En — ethylene diamine.

Our experimental data are devoted to the following questions :

a) The completing of the optimal conditions of the analytical application of AS—$S_2O_8^{2-}$ — Ag^+ — En reaction [2]).

b) To point out the inhibiting activity of cyanide ions.

c) The drawing of a calibration curve for the quantitative determination of these ions.

d) The kind of, the chemical kinetics and its equation.

The oxidizing product of sulphanilic acid is light yelow coloured. This fact permits us to investigate the mentioned questions by using spectrophotometric method.

The optimal conditions refer to the wavelength of the absorbtion maximum of the oxidizing product, to the pH-value of the reaction mixture, to the optimal ethylene diamine concentration, et al.

2. Experimental

For all the investigations the temperature was 25 ± 0.5°C and the reaction mixture volume of 25 cm^3.

2.1. Reagents

The investigations concerning to the above mentioned questions were carried out by using the following reagents :

a) Sulphanilic acid, ch. p., Carlo Erba, Milano.

b) Potassium persulphate, p. a., Loba Chemie, Wien.

c) Silver nitrate solution of 0.1 $mol.l^{-1}$ concentration, „Reactivul", Bucureşti.

d) Ethylene diamine, anh. reagent, U.C.B., Bruxelles.

e) Potassium cyanide, high purity, U.C.B., Bruxelles.

f) Borate buffer solutions of pH-value between 7.65...11.4. All the solutions have been preparated using bidistilled water and Jena glass ware.

2.2. Apparatus

A VSU2 — P Carl Zeiss, Jena, spectrophotometer provided with a thermostatic device and a MV—84 pH-meter with calomel-glass electrodes were used.

2.3. The Absorbtion Spectrum of the Oxidizing Product

To establish the wavelength of absorbtion maximum of the oxidizing product, its absorbtion spectrum was measured in the range of 300...425 nm. In Fig. 1 this spectrum is given. The absorbtion maximum is placed at about 324 nm.

[2]) AS — sulphanilic acid.

The concentrations of reagents in the cell were : $c(AS) = 2\times10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(S_2O_8^{2-}) = 3\times10^{-2}$ mol.l^{-1}, $c(En) = 2.6\times10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(Ag^+) = 4\times10^{-7}$ mol.l^{-1}, $c(CN^-) = 3\times10^{-7}$ mol.l^{-1}, pH = 8.3, $b = 0.2$ cm [3]).

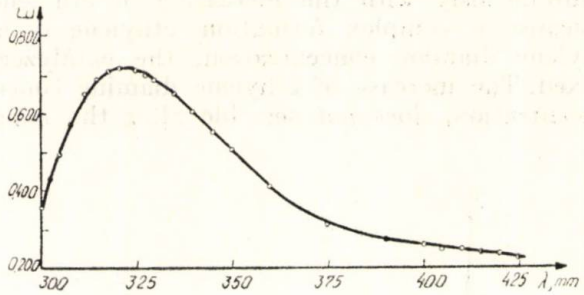


Fig. 1. — Absorbtion spectrum of the oxidizing product.

2.4. Influence of the pH-Value

Using the „constant extinction method", in Fig. 2 the reaction time is presented as a function of the pH-values. As it may clearly be seen, the reaction time (wich is directly proportional to 1/reaction rate) is irrespective of the pH-value in the range 9.0...10.5. More, in this pH-range the reaction rate will be hightest. The working pH-value of 9.40 was then used.

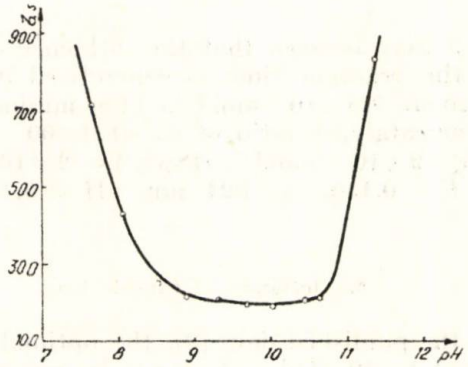


Fig. 2 — Influence of the pH-value.

The concentration of reagents in the cell were : $c(AS) = 2\times10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(S_2O_8^{2-}) = 2\times10^{-2}$ mol.l^{-1}, $c(En) = 2.6\times10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(Ag^+) = 5\times10^{-7}$ mol.l^{-1}, $E = 0.150$, $\lambda = 324$ nm and $b = 1$ cm.

---

[3]) b — the breadth of the cell ; E — extinction (optical density).

2.5. Influence of Ethylene Diamine Concentration

The activating capacity of the ethylene diamine on this reaction was evidenced by P. B o n c e v [8]. The reaction rate inhance at the beginning simultaneously with the increasing of ethylene diamine concentration. Because a complex formation ethylene diamine — Ag^+, at a certain ethylene diamine concentration, the catalyzer will be completely complexed. The increase of ethylene diamine concentration, more than this concentration, does not sensible alter the reaction rate.

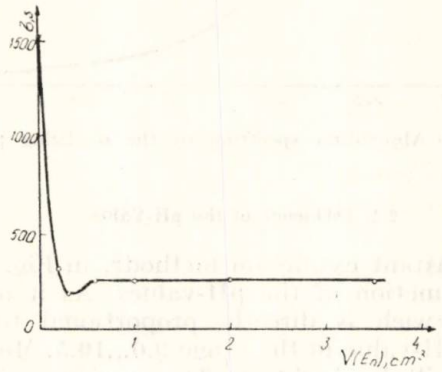


Fig. 3. — Influence of ethylene diamine concentration.

From Fig. 3 it may be seen that the influence of ethylene diamine concentration on the reaction time is concretized in a minimum at a concentration of about 7.8×10^{-4} mol.l^{-1}. This minimum corresponds to an ethylene diamine/catalyzer ratio of about 1 500. The working conditions were : $c(AS) = 2 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(S_2O_8^{2-}) = 2 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(Ag^+) = 5 \times 10^{-7}$ mol.l^{-1}, $E = 0.150$, $\lambda = 324$ nm, pH = 9.40, $b = 1$ cm.

2.6. Influence of Cyanide Ions

According to the published data [8], the optimal molar ratio $S_2O_8^{2-}$/AS at 30°C is equal to 10. This ratio may be not very much, because a high rate of uncatalyzed reaction would mask the action of the catalyzer, activating agent and inhibitor. Also, a too high ratio would change optimal pH-value, since potassium persulphate solution has an acidulous pH.

Working at 25°C, we admit a $S_2O_8^{2-}$/AS ratio of 12.5.

The cyanide ions, displacing the silver ions from the catalytically active complex, $[Ag(En)_2]^+$, will conduct to the decrease of the reaction rate simultaneously with the increase of their concentration. Substituting

the reaction rate by $1/\tau$, τ being the necessary reaction time for an optical density of **0.200** to be reached, our experimental data (Fig. 4) confirm this assumption.

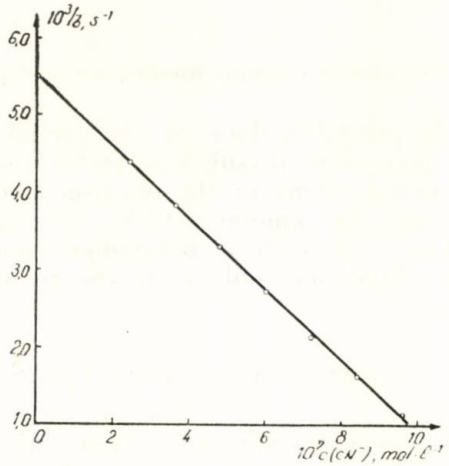


Fig. 4. — Influence of cyanide ions concentration.

It may be seen that the function $1/\tau$ versus $c(CN^-)$ is a practically straight line. This function was ploted by using the data given in Table 1. Each value of $10^3/\tau$ is the mean of eight individual determinations. The diagram $10^3/\tau$ versus $c(CN^-)$ may be used as a calibration graph for cyanide ions analysis.

Table 1

$10^7 \times c(CN^-)$, [mol.l^{-1}]	0.00	2.40	3.60	4.80	6.00	8.40	9.60
$10^3/\tau$, [s^{-1}]	5.50	4.39	3.82	3.33	2.63	1.64	1.13

The working conditions were : $c(AS) = 2 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(S_2O_8^{2-}) = 2.5 \times 10^{-2}$ mol.l^{-1}, $c(En) = 7.8 \times 10^{-4}$ mol.l^{-1}, $c(Ag^+) = 5 \times 10^{-7}$ mol.l^{-1}, $E = 0.200$, $\lambda = 324$ nm and $b = 1$ cm.

By applying the statistical method [11] on the experimental data, the calibration curve equation was derived :

$$\frac{1}{\tau} = a + bc(CN^-), \ [s^{-1}], \tag{1}$$

i. e.

$$\frac{1}{\tau} = 5.47 \times 10^{-3} - 4.56 \times 10^3 \, c(CN^-), \ [s^{-1}],$$

were $m = 8$, $f = 6$ and $P = 95\%$.

The confidence intervals of the parameters a and b are: $\Delta a = \pm 2.24 \times 10^{-4}$ s^{-1} and $\Delta b = \pm 3.86 \times 10^{2}$ l.mol^{-1}.s^{-1} respectively.

For a cyanide concentration of 5×10^{-7} mol.l^{-1}, $1/\tau = 3.19 \times 10^{-3}$.s^{-1}, $\Delta(1/\tau) = 1.13 \times 10^{-4}$ s^{-1} and $\delta\% = 3.6$.

2.7. The Kind of Chemical Kinetics and its Equation

According to the published data [8], the partial orders with respect to sulphanilic acid, potassium persulphate and silver ions are 1. Since, in the presence of cyanide ions in the reaction medium only Ag^+ ions concentration is affected, the kinetics will be not changed. At the same Ag^+-ions concentration and with a potassium persulphate excess, the reaction rate will be depending only upon the reducting agent concentration:

$$r = kc(S_2O_8^{2-})\, c(Ag^+)\, c(AS) = k_1 c(AS). \tag{2}$$

The several cyanide concentration will affect only the k_1 value, by the modification of Ag^+-ions concentration. The equation (2) correspondes to a first order kinetics with respect to sulphanilic acid. Using L a m b e r t - B e e r's law, the reacting product concentration by the optical density was substituted. Thus, the solution of differential equaton (2) may be written as

$$\lg \frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E} = \frac{k_1 \tau}{2.303}, \tag{3}$$

where: E_0 — optical density of the reaction mixture at $\tau = 0$, E_∞ — optical density of the reaction mixture after total oxidation of sulphanilic acid and E — optical density of the reaction mixture at the time τ.

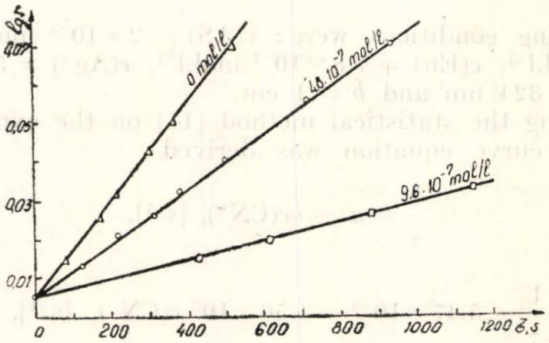


Fig. 5. — Verification of the kinetic equation (3).

The validity of the equation (3) was verified, measuring the optical density versus time for three reaction mixtures at different cyanide concentrations ; the working conditions were the same just like in the preceding paragraph, except cyanide concentrations. These were **0** mol.l^{-1}, 4.8×10^{-7} mol.l^{-1} and 9.6×10^{-7} mol.l^{-1}.

For these reaction mixtures $E_0 = 0.003$ and $E_\infty = 1.660$.

In Fig. 5, these experimental results are presented as $\lg [(E_\infty - E_0)/(E_\infty - E)] = \lg r$ versus τ. As it may be seen the equation (3) holds wel. The additional constant of 0.005 is probably caused by the others very small catalytic effects, beside of the principal catalytic effect of Ag^+ ions.

3. Conclusions

On the basis of the discussed data, the following conclusions may be drawn :

a) Under optimal found conditions, cyanide ions act on Ag^+ as an inhibiting agent. This action may be explained by the formation of $[Ag(CN_2^-)]^-$ complex that is more stable than $[Ag(En)_2]^+$ complex. The silver — cyanide complex is an inactive catalytic one.

b) The dependence of kinetic quantity $1/\tau$ on cyanide ions concentration is a lineary one ; it may be an easily calibration curve. Its equation was written using the statistical method.

c) The practical possibility of quantitative analysis of cyanide ions as little as 10^{-7} mol.l^{-1} was shown ; its relative error is comparable with that of others indicator reactions used for cyanide determination by the kinetic metod.

d) Under working given conditions, the kind of chemical kinetics and its equation were established.

Received, January 13, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic
and Analytical Chemistry
and
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Bark S. L., Higson G. H., The Analyst, **88**, *1050*, 751 (1963).
2. Poziomek E. I. et al., Rec. Traveaux Chim., Pays-Bas, **85**, *8*, 834 (1966).
3. Mealor D., Towshend A., Talanta, **15**, *12*, 1 477 (1968).
4. Mealor D., Towshend A., Talanta, **15**, *13*, 109 (1969).
5. Mattola H., Freiser H., Anal. Chem., **40**, *80*, 1 266 (1968).
6. Торопова Ф. В., ЖАХ, **26**, *12* 2445 (1968).
7. Торопова Ф. В., ЖАХ, **27**, *1*, 116 (1972).
8. Boncev P. et al., Mikrochim. Acta (Wien), **6**, 1 104 (1970).
9. Яцимирский К. Б., *Константы нестойкости комплексных соединений.* М., 1959, 126, 137.
10. * * * *Manualul Inginerului Chimist.* Vol. **II**, Ed. Tehn., Buc., 1952, 1 812.
11. Доерфель К., *Статистика в аналитической химии*, (transl. from English). Изд. Мир, М., 1969, 175—81.

ANALIZA CINETICĂ A URMELOR DE IONI CIAN

(Rezumat)

Submicrograme de ioni cian au fost determinate cinetic, utilizînd efectul inhibitor al acestora asupra reacției de oxidare a acidului sulfanilic cu persulfat de potasiu în mediu alcalin, reacție catalizată de ionii Ag^{+}. S-a studiat influența pH-ului, influența concentrației etilen-diaminei, tipul de cinetică și ecuația sa.

S-a evidențiat posibilitatea practică de analiză cantitativă a ionilor cian, în concentrații de ordinul 10^{-7} mol.l^{-1}, eroarea relativă fiind comparabilă cu a altor reacții indicator utilizate pentru analiza cantitativă a ionului cian, prin metoda cinetică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4, 1974
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 669.018.2 ; 621.3.014.6

BĂI DE ACID SULFANILIC PENTRU OBŢINEREA ELECTROLITICĂ A ALIAJELOR FERO-NICHEL

DE

NICOLETA CIUREANU şi RADU VASILIU

1. Introducere

În obţinerea electrolitică a filmelor magnetice de fero-nichel se constată o viteză de depunere mult mai mare pentru fier decît pentru nichel. Acest fenomen de depunere preferenţială a unui metal mai puţin nobil, numit „codepunere anormală" [1], a fost corelat cu o serie de factori ce intervin în procesul de electrod şi s-au încercat diferite explicaţii, fără ca vreuna din ele să reuşească să se impună.

Glasstone şi Symes [2] au susţinut că prezenţa fierului împiedică trecerea de la forma metastabilă la forma stabilă a nichelului dar forma metastabilă nu a putut fi pusă în evidenţă. Vagramian şi Tatueva [3] au explicat fenomenul prin interacţiunile ce apar la formarea soluţiei solide. Sîsoeva şi Rotinian [4], [5] presupun că scăderea vitezei de depunere se datoreşte micşorării potenţialului de sarcină nulă. Lucrările lui H. Dahms [6], [7] semnalează dependenţa de valorile pH-ului a condepunerii anormale.

Toate băile de electroliză propuse pentru obţinerea aliajelor fero-nichel [8] ... [13] prezintă fenomenul de depunere preferenţială a fierului. Îmbogăţirea puternică a aliajelor în fier le poate situa în domeniul aliajelor amestecuri mecanice şi nu în domeniul soluţiilor solide magnetice, fapt ce constituie un serios inconvenient în prepararea straturilor feromagnetice

În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate în vederea găsirii unui electrolit în care viteza de reducere a ionilor de fier să fie micşorată.

2. Cinetica electrodepunerii aliajelor fero-nichel

Procesul complex de formare catodică a aliajelor fero-nichel reprezintă o rezultantă a trei reacţii de electrod simultane :

$$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni, \quad Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe, \quad 2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2.$$

Se poate considera că fiecare proces parţial conţine patru stadii : a) un prim stadiu în care se includ fenomenele de transport al ionilor către electrod, fie prin difuzie, fie prin migraţie în cîmp electric ; b) un al doilea stadiu, care constă în eliberarea ionilor din edificiul în care se găsesc în soluţie, fie prin dehidratare, fie printr-o altă reacţie ; c) în al treilea stadiu are loc reacţia electrochimică propriu-zisă — tranziţia ionilor metalici prin stratul dublu electric ; d) în ultimul stadiu se produce for-

marea noii faze (bulele de hidrogen, rețeaua de nichel sau fier sau soluția solidă de fero-nichel).

Procesul în ansamblu are loc după următorul model:

$$\begin{array}{lllllllll}
Ni^{2+}\,aq. & \xrightarrow[1]{\text{transport}} & Ni^{2+}\,aq. & \xrightarrow[2]{\text{reacție}} & Ni^{2+} & \xrightarrow[3]{\text{tranziție}} & Ni\ ad. & \xrightarrow[4]{\text{crist.}} & Ni\,(rețea), \\
 & & & & & & & & \updownarrow \\
Fe^{2+}\,aq. & \longrightarrow & Fe^{2+}\,aq. & \longrightarrow & Fe^{2+} & \longrightarrow & Fe & \longrightarrow & Fe\,(rețea), \\
H^{+}\,aq. & \longrightarrow & H^{+}\,aq. & \longrightarrow & H^{+} & \longrightarrow & H\ ad. & \longrightarrow & H_2(gaz).
\end{array}$$

Experimental se constată că pe electrodul de amalgam viteza în reducerea simultană este egală cu suma vitezelor din reducerea separată, în timp ce pe catod solid această regulă de aditivitate nu este respectată. Rezultă că interacțiunile între reactanții proceselor parțiale apar doar la formarea fazei solide. Pînă la cristalizare, primele două procese decurg paralel și independent, deci ecuațiile care descriu fiecare proces parțial furnizează indicații și asupra procesului total.

Pe catod de mercur, în prezența unui exces de electrolit inert, în domeniul în care viteza de transport prin difuzie este comparabilă cu viteza de tranziție, este valabilă ecuația:

$$(1) \qquad i = i_0\left[\frac{a_0}{\bar{a}_0}\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \frac{a_R}{\bar{a}_R}\exp\left[\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]\right],$$

în care: i — densitatea de curent, η — supratensiunea, i_0 — densitatea de curent de schimb, α — factor de transfer, a_0, a_R, $\bar{a}_0$, $\bar{a}_R$ — activitățile oxidantului și reducătorului în masa electrolitului și respectiv la suprafața electrodului.

Constantele cinetice α și i_0 caracterizează o anumită reacție de electrod. Compararea valorilor lor în cazul reducerii ionilor Fe^{2+} și Ni^{2+} din diferite soluții de săruri simple sau complexe permite alegerea unei băi din care fierul se depune cu viteza cea mai mică posibilă în raport cu nichelul.

Pentru determinarea constantelor α și i_0 s-a măsurat densitatea de curent i, la diferite supratensiuni, prin metoda polarografică.

3. Rezultate experimentale

Curbele densitate de curent — potențial au fost ridicate cu ajutorul unui polarograf Heyrowski tip LP 60 iar potențialul electrodului de lucru a fost măsurat cu un milivoltmetru electronic, în raport cu un electrod de calomel. Drept electrod de lucru s-a utilizat un electrod picurător de mercur. Determinarea suprafeței picăturii pentru calculul densității de curent a fost realizată prin cîntărirea unui număr determinat de picături formate în condiții identice cu cele de lucru. Sensibilitatea instrumentului de măsură a fost de 5.10^{-8} A/div., erorile situîndu-se în jur de $\pm$ 0,5% pentru curenți limită de ordinul 10^{-5} A.

De pe fiecare polarogramă înregistrată s-a citit curentul limită de difuzie și o serie de valori ale curentului la diferite supratensiuni. Aceste valori verifică ecuația (1).

Pentru domeniul în care supratensiunea are valori mult mai mari decît RT/zF, termenul al doilea este neglijabil și ecuația (1) devine :

$$i = i_0 \frac{a_0}{\bar{a}_0} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right). \tag{2}$$

Măsura în care curentul i diferă de curentul limită de difuzie i este aceea în care activitatea ionilor reductibili de lîngă electrod diferă de activitatea lor în masa electrolitului :

$$\frac{i_L - i}{i_L} = \frac{a_0}{\bar{a}_0}.$$

Ecuația (2) devine :

$$i = i_0\left(1 - \frac{i}{i_L}\right)\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) \tag{3}$$

și poate fi pusă sub forma echivalentă

$$\lg \frac{i}{1 - i/i_L} = \lg i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{2{,}303\ RT}.$$

În domeniul în care ecuația (3) descrie procesul, datele experimentale reprezentate în sistemul de coordonate $\lg \dfrac{i}{1 - i/i_L}$, η trebuie să se înscrie pe o dreaptă. Panta dreptei permite calculul lui α iar ordonata la origine furnizează $\lg i_0$. Pe această cale au fost prelucrate datele polarografice obținute în reducerea ionilor de fier și nichel din soluții de cloruri, sulfați și acizi sulfonici, în diferite concentrații. Pentru exemplificare se dau în fig. 1 și 2 rezultatele obținute în reducerea ionilor Ni^{2+} în soluții de KCl și acid sulfanilic, iar în fig. 3 și 4 datele referitoare la reducerea ionilor Fe^{2+} din aceleași soluții. Constantele cinetice rezultate din astfel de diagrame sînt date în tabelele 1 și 2. Se observă că mărimile i_0 și α,

Tabelul 1

	c^{2+}_{Ni} [mol/l]	Soluția de electrolit inert (c = 1 mol/l)			
		Clorură de amoniu	Clorură de potasiu	Sulfat de sodiu	Acid sulfanilic
$i_e.10^{-4}$ [A/m^2]	0,019	$10^{-10,2}$		$10^{-10,5}$	$10^{-9,5}$
	0,038	$10^{-9,8}$	$10^{-9,3}$	$10^{-10,3}$	$10^{-9,1}$
	0,074	$10^{-9,4}$	$10^{-8,9}$	$10^{-10,1}$	$10^{-8,7}$
	0,107		$10^{-8,6}$	10^{-9}	10^{-8}
α		0,60	0,50	0,50	0,64

Tabelul 2

	$c_{Fe^{2+}}$ [mol/l]	Soluţia de electrolit inert (c = 1 mol/l)			
		Clorură de amoniu	Clorură de potasiu	Sulfat de sodiu	Acid sulfanilic
$i_e.10^{-4}$ [A/m^2]	0,019	$10^{-8,4}$	$10^{-8,0}$	$10^{-8,5}$	$10^{-8,4}$
	0,038	10^{-8}	$10^{-7,6}$	$10^{-8,2}$	$10^{-8,1}$
	0,074	$10^{-7,6}$	$10^{-7,0}$	$10^{-7,5}$	$10^{-7,7}$
α		0,45	0,45	0,42	0,36

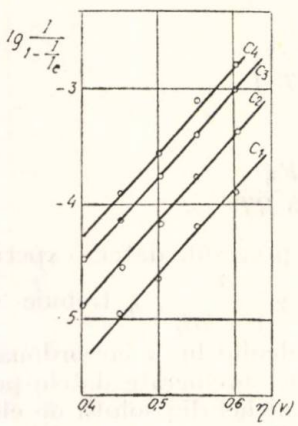


Fig. 1

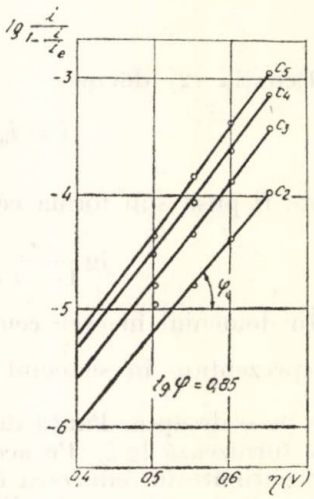


Fig. 2

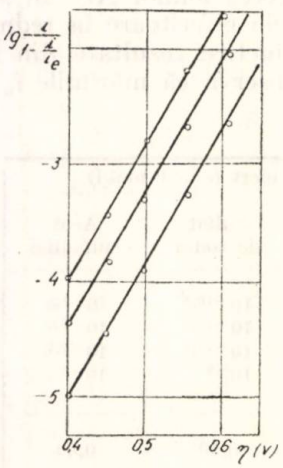


Fig. 3

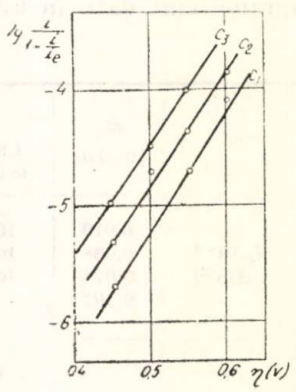


Fig. 4

în depunerea din acid sulfanilic, au valori mai mari pentru nichel și mai mici pentru fier decît în celelalte soluții. Deci, o baie pe bază de acid sulfanilic ar atenua depunerea preferențială a fierului. O astfel de baie, preparată prin solvirea hidroxizilor de fier și de nichel într-o soluție saturată (80°C) de acid sulfanilic, a fost studiată din punct de vedere al compoziției aliajelor depuse. Rezultatele care redau dependența procentajului fierului, în aliaj, de concentrația ionilor din baie (fig. 5), de pH (fig. 6), de temperatură (fig. 7) și de densitatea de curent (fig. 8), pun

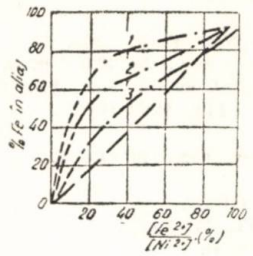


Fig. 5

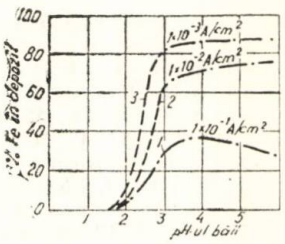


Fig. 6

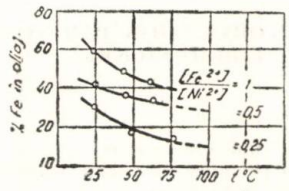


Fig. 7

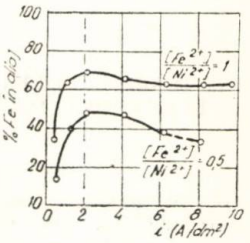


Fig. 8

în evidență micșorarea depunerii preferențiale a fierului. Raportul dintre numărul de moli de componenți metalici depuși este apropiat de raportul concentrațiilor ionilor metalici din baie. În deosebi curba *3* din fig. 5, corespunzătoare unei concentrații totale a ionilor din baie de 1 mol/l, se apropie mult de bisectoare. De asemenea din fig. 8 se constată că pentru o valoare a raportului $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ egală cu unitatea conținutul în fier al aliajului este de 50%, pe un domeniu intins al densităților de curent.

4. Concluzii

1. Prin determinări polarografice s-a pus în evidență dependența vitezei de depunere catodică a nichelului și fierului de natura anionilor predominanți în soluție.

2. Acidul sulfanilic are o acțiune de frînare a reducerii ionilor de fier și de aceea a putut fi folosit la realizarea unei băi în care fenomenul de reducere preferențială a ionilor de fier este atenuat.

3. Compoziția aliajului catodic obținut din baia de acid sulfanilic este foarte apropiată de raportul concentrațiilor ionilor metalici din soluție. Ca urmare, din aceste băi se pot obține aliaje de compoziție dorită prin reglarea raportului $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$.

Primită la 30 ianuarie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Brenner A., *Electrodeposition of Alloys*. Vol. I, New York, 1963, 77.
2. Glasstone S., Symes T. E., Trans. Faraday Soc., **24**, 370 (1928).
3. Vagramian A. T., Fatueva T. A., J. Electrochem. Soc., **110**, 1 030 (1963).
4. Сысоева В. В., Ротинян И.А., ДАН СССР, **114**, 1088(1962).
5. Сысоева В. В., ЖПХ, **32**, 128(1954).
6. Dahms H., Croll I. M., J. Electrochim. Soc., **112**, 771 (1965).
7. Dahms H., J. Electroanal. Chem., **8**, 5 (1964).
8. Freitag W. O., J. Electrochem. Soc., **111**, 35 (1964).
9. Fischer R. D. a. o., J. Electrochem. Soc., **111**, 35 (1964).
10. Sagal M. W., J. Electrochem. Soc., **112**, 174 (1965).
11. Freitag W. O., Mathias J. S., J. Electrochem. Soc., **112**, 64 (1965).
12. Freitag W. O. a. o., J. Electrochem. Soc., **113**, 441 (1966).
13. Venkatassetty H. V., J. Electrochem. Soc., **117**, 403 (1970).

BAINS D'ACIDE SULFANILIQUE POUR L'OBTENTION PAR VOIE ELECTROLYTIQUE DES ALLIAGES FERRO-NICKEL

(Résumé)

Ont été effectuées des études polarographiques qui ont montré que la vitesse de réduction cathodique des ions Fe^{2+} est diminuée en présence de l'acide sulfanilique. Par conséquent, on peut préparer avec cet acide un bain d'électrolyse pour l'obtention des alliages ferro-nickel dans lequel la déposition préférentielle du fer est très réduite.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 661.8; 661.322.1

INVESTIGATIONS ON THE EVALUATION POSSIBILITIES OF PRECIPITATE CALCIUM CARBONATE, WASTE MATERIAL FROM CHEMICAL CAUSTIC SODA INDUSTRY *)

BY

CORNELIA LEONTE, C. CALISTRU, LIVIA IFRIM and ILIE NIŢU

1. Introduction

In the inorganic chemical industry units, such as soda products plants and complex fertilizers plants, come out from manufacturing processes important quantities of waste calcium carbonate. This fact determines removal from the industrial circuit of some enormous amounts of lime and, at the same time, removal from agricultural circuit of one large surface of field on which this waste material is deposited. At present, this material is utilized directly in small amounts as soil liming and as nutrition addition in live-stock farms.

The literature [1]...[3] is very poor with the data referring to specification of the reutilisation conditions of this product in chemical industry. Very recent data [4]....[6] point out only the possibilities of thermal decomposition and of reutilisation of lime in different domains. According to the data from literature, the reactor with the best performances for thermal decomposition of calcium carbonate with small granule size are rotative cylindrical kilns [7], [8].

In this paper are presented the results of experiments, regarding the conditions of thermal decomposition of precipitate calcium carbonate and the possibilities of lime utilisation în soda industry for caustification and for ammonium chloride decomposition.

2. Investigation of the Precipitate Calcium Carbonate Decomposition Process

The experimental investigations were carried out using samples of precipitate calcium carbonate, gathered from caustification section of one soda products plant from our country. With a view of experimental conditions establishing the chemical and technological characterisation of the initial solid phase was effectuated. At the same time, methods and installations for lime testing were elaborated and designed as previously reported [9].

*) Presented at the 3rd International Soda Production Symposium, Varna, Bulgaria, October 7—9, 1974.

Since, at the laboratory scale, the contact model specific to rotative kilns is difficult to be realized, in the experimental investigations it was adopted as contact model of phases, the fixed bed of solid. In this way it was simulate, in unmoved state, the situation from burning zone of the industrial reactor, respectively the presence of solid phase on refractory hearth and its heating by gaseous phase.

The determination of the general conditions of decomposition was made thermogravimetrically using one usual thermobalance and a procedure as previously described [10]. The influence of temperature, granule size and the carrying of carbon dioxide by means of inert were investigated. The obtained experimental data were presented as kinetical curves of decomposition. In Fig. 1 are presented the results regarding only the temperature influence.

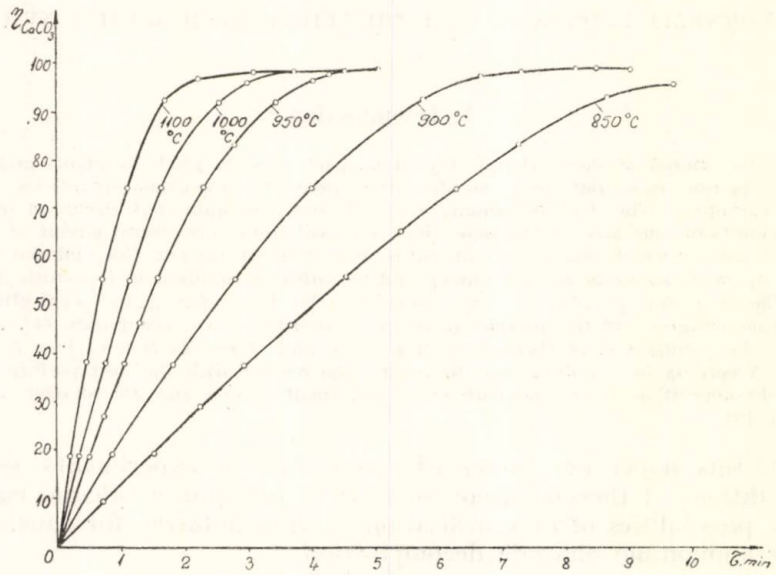


Fig. 1. — Kinetical curves of decomposition.

As it come out from Fig. 1, the decomposition rate of calcium carbonate increases with temperature increasing. Accordingly, in the industrial reactor, to avoid the forming of one overburnt lime, the process must be conducted at the upper interval of temperatures, with a transformation degree of calcium carbonate less than unity.

Further on, the decomposition process was investigated with a view of establishing the conditions for obtaining the maximum activity of lime to sodium carbonate and to ammonium chloride. For this reason, with methods and installation designed for testing, the lime activity against its manufactures and lime storing conditions was determined. In the first series of investigations, the 14% sodium carbonate solution and 16% ammonium chloride solution were used.

In Fig. 2 were summarized the data performing the activity of lime obtained by thermical decomposition at 900°, 1 000° and 1 100°C.

From the obtained data it comes out that at the calcination time increasing, for each temperature, the calcium oxide content passes through a maximum. In the researched temperature range the maximum

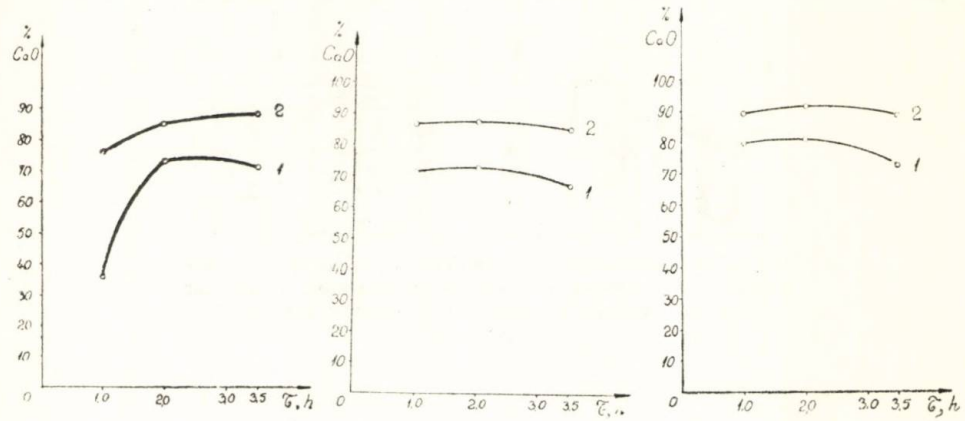


Fig. 2. — The dependence activity of lime vs. time:
a — 900°C, *b* — 1 000°C, *c* — 1 100°C; *1* — $CaO_{(Na_2CO_3)}$, *2* — $CaO_{(NH_4Cl)}$.

activity is obtained at 1 100°C, for a calcination time of about 2 hours and has the values between 80...82% to natrium carbonate and 90...92% to ammonium chloride. The other tests have also pointed out that the activity is not strongly influenced by the concentration of the solutions in limits in which it can vary in the industrial processes. It was found that lime modifies its quality during is keeping, having a different behaviour to sodium carbonate and ammonium chloride. Also, thus the activity of lime to sodium carbonate decreases under accepted limits, at its keeping in air for 4 days, while the activity to ammonium chloride decreases little with at the same keeping conditions.

3. Investigations of the Caustification Process

The tests regarding the possibilities to realize the caustification process of natrium carbonate solution with lime obtained from thermal decomposition of precipitate calcium carbonate were carried out. At the same time the data were utilized for enlarging the caustification process theory.

First of all, the macrokinetic mechanism and simple macrokinetics models of the caustification process have been elaborated. In the experiments, lime obtained from thermal decomposition of precipitate calcium carbonate and solution of sodium carbonate with 14...16% Na_2CO_3 have

been utilised. The ratio of reactant phases was established on the basis of the active calcium oxide content, preliminary determined. The experimental installation utilized is shown in Fig. 3.

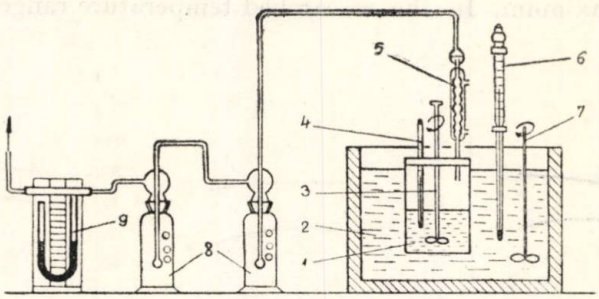


Fig. 3. — Experimental installation : *1* — reactor, *2* — thermostat, *3*, *7* — stirrer, *4* — control thermometer, *5* — refrigerator, *6* — contact thermometer, *8* — absorbtion vessel, *9* — manometer.

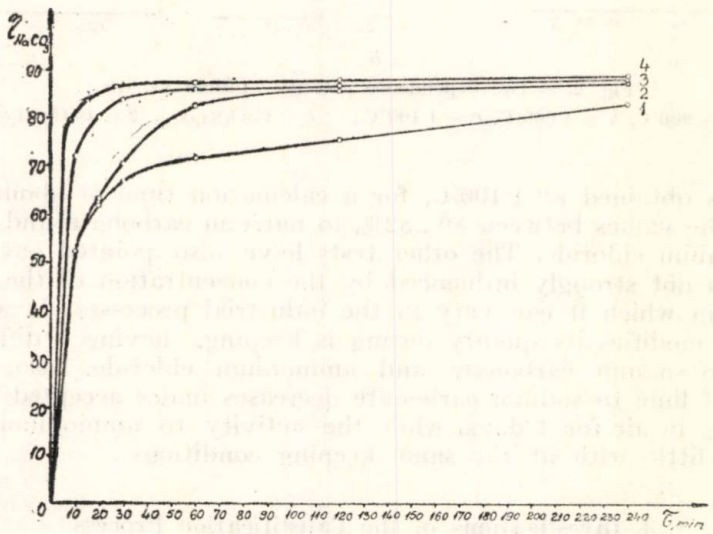


Fig. 4. — Kinetical curves of caustification : *1* — 40°C, *2* — 60°C, *3* — 80°C, *4* — 100°C.

During the experiments, the variation of transformation degree of natrium carbonate vs. time, for different temperatures and concentrations of carbonate solution, was determined. Because the caustification process must be researched in close dependence with sedimentation process, it has been also determined the sedimentation rate of final suspension. The experimental results were summarized as kinetical curves of caustification (Fig. 4) and of sedimentation rate curves (Fig. 5).

The primary kinetical data were processed with a view of establishing the influence of the temperature on the overall rate of the process and of the simple macrokinetical models.

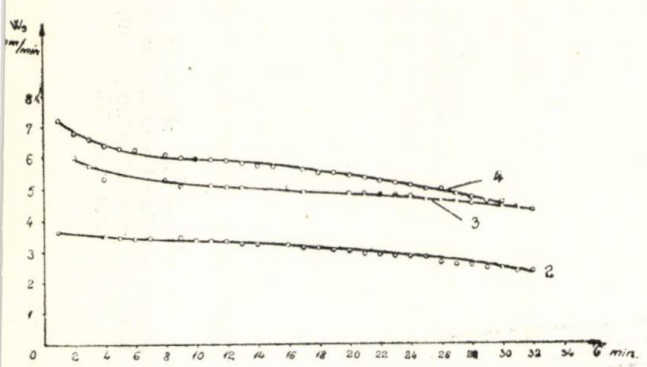


Fig. 5. — Sedimentation rate curves: 2 — 60°C, 3 — 80°C, 4 — 100°C.

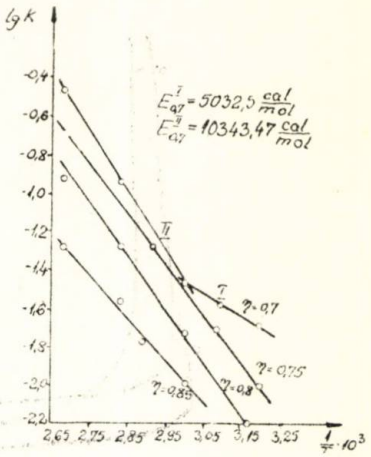


Fig. 6. — Diagram $\log(1/\tau)$.vs. $1/T$ [°K].

In Fig. 6 was presented the dependence $\log(1/\tau)$ respectively $\log(1/K)$ vs. $1/T$ [°K] for different transforming degrees of Na_2CO_3. The obtained results show that, in researched domain, the rate of the process is strongly influenced by the temperature.

The activation energy values allow us to detach the hypothesis according that, at the transforming degrees less than 0.7, the process may be described by a transfer model, while at the more values of transforming degrees, by a simple transformation or a combined model.

4. Investigation of Ammonium Chloride Decomposition Process

For the purpose of replacing in the soda ash units of lime obtained from lime-stone with lime obtained from decomposition of precipitate calcium carbonate in the ammonia recovery installation, the possibilities and the eficiency of ammonium chloride decomposition process has been investigated.

Since in the present system of ammonia recovery milk of lime is utilized and the process of lime milk obtaining is a distinctive technological step, firstly it was researched the rate of slaking of lime obtained in different conditions. Thus, the rate for slaking of lime in water was determined for lime obtained by burning at 900°, 1 000° and 1 100°C, for a calcination time of 1, 2 and 3.5 hours.

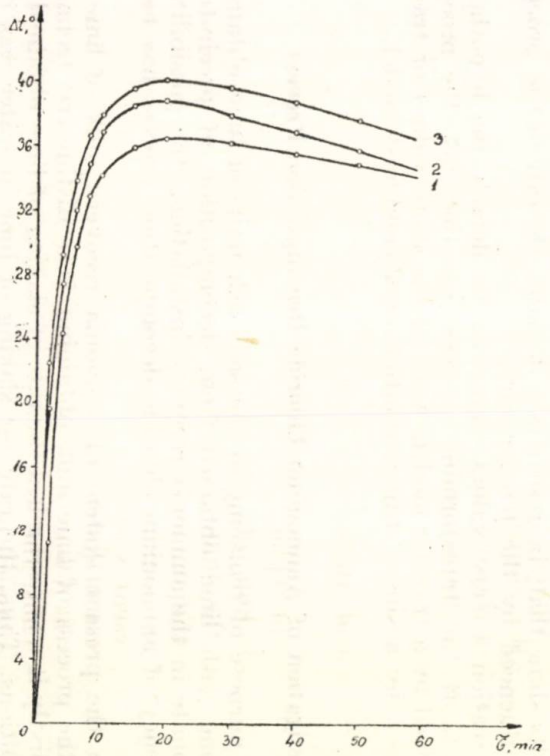


Fig. 7. — The rate of lime slaking in water: *1* — $\tau = 1$ h, *2* — $\tau = 2$ h, *3* — $\tau = 3.5$ h.

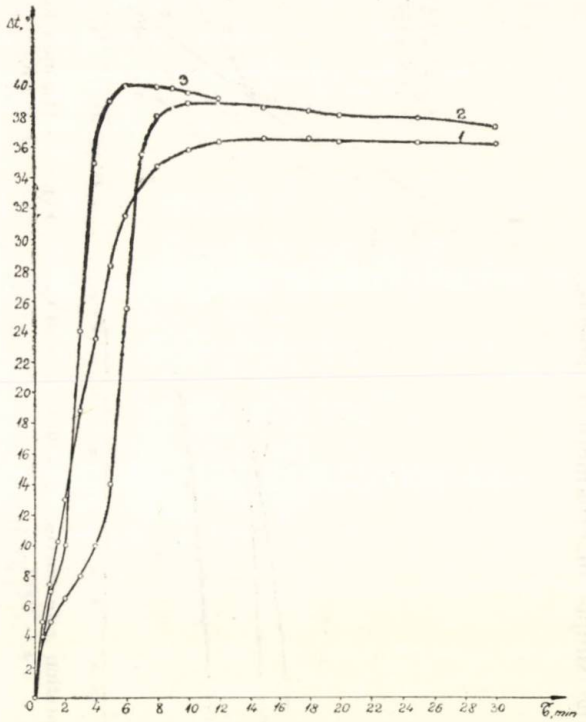


Fig. 8. — The rate of lime slaking in residual liquor: *1* — water, *2* — residual solution with 8.0% $CaCl_2$ and 4.5% NaCl, *3* — residual solution with 15.0% $CaCl_2$ and 5.5% NaCl.

The obtained results at the burning temperature of 1 100°C are presented in the curves from Fig. 7. Then, the slaking rate for solutions containing 4.5% NaCl and increasing concentrations of ammonium chloride was determined. The results are presented in Fig. 8.

At the same time, in a similar installation to that presented in Fig. 3, the decomposition rate of ammonium chloride using solid lime, milk of lime obtained by slaking with water and milk of lime obtained by slaking with residual liquor, was determined.

In the case of solid lime utilization, after 3 min., the final concentration of bound ammonia was about 0.006 g/l, in the case of milk of lime obtained by slaking with water after 4...6 min., 0.05 g/l and in the case of utilization of milk of lime obtained by slaking with residual liquor, 0.06 g/l. Knowing that the accepted content of bound ammonia in the residual liquor is, at present, about of 0.05 g/l, it follows that in all mentioned conditions, this value can be achieved at less durations than the duration realized in the actual industrial reactor.

5. Conclusions

1. The decomposition process of precipitate calcium carbonate, waste material from the chemical caustic soda manufacture, with a view to establish the conditions for its industrial evaluation has been investigated.

2. Thus, the results regarding the lime activity to natrium carbonate and to ammonium chloride, at various temperatures and calcination durations, show that the maximum value of activity is obtained at the temperature of 1 100°C and a calcination time of 2...2.5 hours. The activity to ammonium chloride remains continuously higher than the activity to sodium carbonate.

3. From the research of caustification process it was established that at the utilisation of lime obtained from precipitate calcium carbonate, the process develops in the similar conditions with those that exist in industry at the utilisation of lime obtained from lime-stone.

4. The researches of the ammonium chloride decomposition pointed out that the lime from precipitate calcium carbonate can replace successfully, in the ammonia recovery installations, lime obtained frome limestone.

5. Therefore the effectuated researches show that the precipitate calcium carbonate from caustification may by processed for obtaining of lime with a determined quality, wich can by utilized again for the caustification and for the ammonium chloride decomposition. The utilization of lime for ammonium chloride decomposition has more advantages and is consequently more efficient.

Received, February 18, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic Substances
Technology and Building Materials

REFERENCES

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice.* EDP, Buc., 1972.
2. Baynton R. S., *Chemistry and Tehnology of Lime and Limestone* Intersci. Publ., London, 1967.
3. Брусиловский Т. В., *Производство извести.* Госхимиздат, М., 1954.
4. Leonte C., Ifrim L., Calistru C., Ritter Şt., Niţu I., Rev. de chimie, **25**, *2*, 115 (1974).
5. Leonte C., Calistru C., Ritter Şt., Niţu I., Ifrim L., Rev. dè chimie, **25**, *8*, 637 (1974).
6. Grauer S. V., Zement-Kalk-Gips, *3*, 150 (1972).
7. Rosa J., Zement-Kalk-Gips, *8*, 368 (1970).
8. Manitius A., Kurcyusz E., Kowieki W., Ind. Eng. Chem. Process a. Des. Develop., **2**, 132 (1974).
9. Calistru C., Leonte C., Ifrim L., Ritter Şt., Niţu I., Rev. de chimie, **25**, *1*, 21 (1974).
10. Calistru C., Mihăilă Gh., An. şt. Univ.„Al. I. Cuza", Iaşi, **XVIII**, *1*, s. Ic 97 (1972).

CERCETAREA POSIBILITĂŢILOR DE VALORIFICARE A CARBONATULUI DE CALCIU PRECIPITAT, DEŞEU REZULTAT ÎN INDUSTRIA SODEI CAUSTICE CHIMICE

(Rezumat)

S-au cercetat posibilităţile de valorificare a carbonatului de calciu precipitat prin reutilizarea varului obţinut la descompunerea termică a precipitatului în procesul de caustificare şi de descompunere a clorurii de amoniu.

În acest scop, în primul rînd s-au elaborat criterii şi metode pentru caracterizarea carbonatului de calciu precipitat şi a varului obţinut prin descompunerea termică.

În continuare, prin determinări experimentale efectuate la scară de laborator, s-au stabilit condiţiile de realizare a descompunerii termice a carbonatului de calciu precipitat astfel încît varul rezultat să prezinte o activitate maximă. S-au cercetat, de asemenea, procesele de caustificare şi descompunere a clorurii de amoniu în scopul stabilirii condiţiilor de realizare a acestor procese la scară industrială.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 665,24 : 542.973.6

CONTRIBUȚII PRIVIND VALORIFICAREA NICHELULUI DIN CATALIZATORI UZAȚI

I. CERCETAREA PROCESULUI DE DIZOLVARE*)

DE

ȘT. IVĂȘCANU și OVIDIU ROMAN

1. Introducere

În liniile de sinteză a amoniacului, la procesul de conversie a gazului metan, se folosesc catalizatori pe bază de nichel, care după un timp de funcționare, în urma otrăvirii, își pierd activitatea catalitică.

Lucrarea are ca scop valorificarea nichelului din acești catalizatori uzați, metal deosebit de prețios, cu multiple aplicații în tehnică, spre exemplu la elaborarea aliajelor anticorozive sau în galvanotehnică [1], [2].

O tehnologie privind recuperarea nichelului va cuprinde mai multe etape, dintre care prima o constituie procesul de dizolvare.

Prezenta notă urmărește să stabilească condițiile procesului de dizolvare avînd în vedere influența diverșilor factori ca : granulația catalizatorului, concentrația acidului de atac, temperatura, condițiile hidrodinamice etc., asupra gradului de recuperare a nichelului. Întrucît se preconizează recuperarea nichelului sub formă de $NiSO_4$ — utilizat în galvanotehnică — agentul de atac folosit a fost acidul sulfuric.

2. Partea experimentală

Analiza calitativă și cantitativă a catalizatorilor uzați, efectuată prin metode de analiză specificate în literatură [3]...[6], indică următoarea compoziție medie exprimată în % greutate :

Ni	15,5%	Si	0,5%
Al	28,0%	Reziduu	10,0%

Catalizatorii uzați se prezintă sub formă de inele, avînd următoarele caracteristici : $d = 12...15$ mm, $h = 12...16$ mm, $V_{pori} = 45...50\%$, $s = 40$ m^2/g.

Pentru cercetarea procesului de dizolvare s-a mojarat o cantitate de catalizator uzat, urmată de o analiză granulometrică, obținîndu-se 14 clase granulometrice. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 1.

*) Prezentată la Simpozionul de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 26—30 septembrie, 1973.

Tabelul 1

Nr. crt.	Diametrul ochiului sitei mm	Cantitatea de probă pe sită g	Refuz cumulat g	Treceri cumulate g
1	1,600	6,570	6,570	93,43
2	1,250	2,224	8,794	91,21
3	1,000	12,41	21,20	78,80
4	0,800	3,530	24,73	75,27
5	0,630	7,870	32,60	67,40
6	0,500	4,460	37,07	62,94
7	0,400	3,671	40,73	59,27
8	0,315	8,425	49,16	50,82
9	0,250	3,750	52,91	47,09
10	0,200	8,280	61,19	38,81
11	0,125	6,130	67,32	32,68
12	0,100	6,140	73,46	26,54
13	0,090	4,690	78,15	21,85
14	0,068	21,85	100,00	0,00

In continuare s-a urmărit influenţa concentraţiei acidului sulfuric asupra cineticii procesului de dizolvare. Astfel, seturi de cîte 10 probe de catalizator ($d < 0{,}068$) au fost supuse atacului cu acid sulfuric de concentraţie cunoscută, timp de 24 ore, respectiv 48 ore.

Pentru determinarea concentraţiei nichelului trecut în soluţie în urma atacului s-a folosit metoda fotocolorimetrică cu dimetilglioximă, sub forma complexului solubil de nichel tetravalent care se formează în mediu alcalin în prezenţa oxidanţilor (persulfat de amoniu, brom, iod etc.), după culoarea roşie a soluţiei.

Curba de calibrare, necesară la trasarea curbelor cinetice caracteristice procesului de dizolvare, a fost obţinută sintetizînd soluţii de sulfat de nichel, în mediu de acid sulfuric, de concentraţii cunoscute şi fotometrînd aceste soluţii prin metoda indicată (fig. 1).

Rezultatele obţinute sînt trasate în fig. 2 pentru timpul de atac de 24 ore, respectiv în fig. 3 pentru timpul de atac de 48 ore.

Din fig. 2 şi 3 rezultă că acidul sulfuric care realizează o dizolvare maximă a nichelului trebuie să aibă concentraţia de 80%.

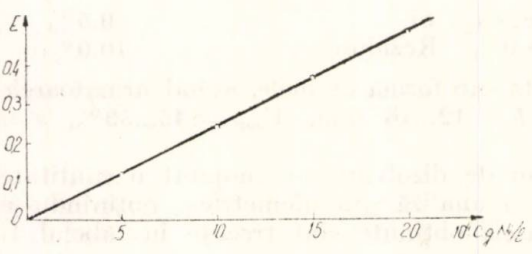


Fig. 1. — Curba de calibrare.

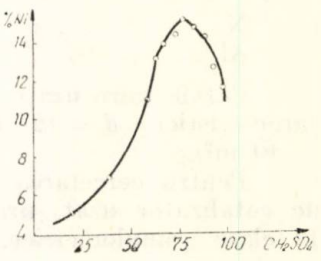


Fig. 2. — Variaţia conţinutului de nichel [%] cu concentraţia H_2SO_4, $\tau = 24$ ore.

Tabelul 1

Nr. crt.	Diametrul ochiului sitei mm	Cantitatea de probă pe sită g	Refuz cumulat g	Treceri cumulate g
1	1,600	6,570	6,570	93,43
2	1,250	2,224	8,794	91,21
3	1,000	12,41	21,20	78,80
4	0,800	3,530	24,73	75,27
5	0,630	7,870	32,60	67,40
6	0,500	4,460	37,07	62,94
7	0,400	3,671	40,73	59,27
8	0,315	8,425	49,16	50,82
9	0,250	3,750	52,91	47,09
10	0,200	8,280	61,19	38,81
11	0,125	6,130	67,32	32,68
12	0,100	6,140	73,46	26,54
13	0,090	4,690	78,15	21,85
14	0,068	21,85	100,00	0,00

In continuare s-a urmărit influenţa concentraţiei acidului sulfuric asupra cineticii procesului de dizolvare. Astfel, seturi de cîte 10 probe de catalizator ($d < 0{,}068$) au fost supuse atacului cu acid sulfuric de concentraţie cunoscută, timp de 24 ore, respectiv 48 ore.

Pentru determinarea concentraţiei nichelului trecut în soluţie în urma atacului s-a folosit metoda fotocolorimetrică cu dimetilglioximă, sub forma complexului solubil de nichel tetravalent care se formează în mediu alcalin în prezenţa oxidanţilor (persulfat de amoniu, brom, iod etc.), după culoarea roşie a soluţiei.

Curba de calibrare, necesară la trasarea curbelor cinetice caracteristice procesului de dizolvare, a fost obţinută sintetizînd soluţii de sulfat de nichel, în mediu de acid sulfuric, de concentraţii cunoscute şi fotometrînd aceste soluţii prin metoda indicată (fig. 1).

Rezultatele obţinute sînt trasate în fig. 2 pentru timpul de atac de 24 ore, respectiv în fig. 3 pentru timpul de atac de 48 ore.

Din fig. 2 şi 3 rezultă că acidul sulfuric care realizează o dizolvare maximă a nichelului trebuie să aibă concentraţia de 80%.

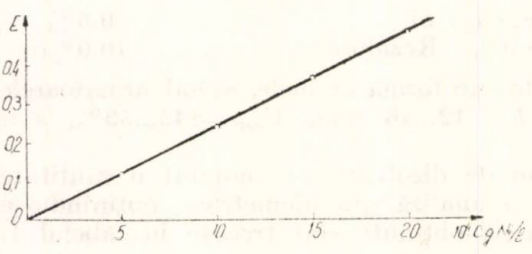


Fig. 1. — Curba de calibrare.

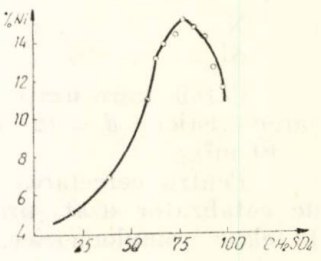


Fig. 2. — Variaţia conţinutului de nichel [%] cu concentraţia H_2SO_4, $\tau = 24$ ore.

Pentru a verifica influența granulației catalizatorului asupra gradului de dizolvare a nichelului, probe de catalizator au fost supuse atacului cu acid sulfuric de 80%, timp de 24 ore, după care au fost analizate prin aceeași metodă.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2 și fig. 4.

Tabelul 2

Variația conținutului de nichel [%] *cu granulația la* $c_{H_2SO_4} = 80\%$, $\tau = 24$ ore

Nr. crt.	Clasa granulometrică	d_{med}	Catalizator g	Extincție	10^4 c g Ni/l	Ni %
1	$0{,}090 > d > 0{,}016$	0,053	0,1078	0,404	16,50	15,20
2	$0{,}100 > d > 0{,}090$	0,095	0,1113	0,390	16,00	14,47
3	$0{,}125 > d > 0{,}100$	0,112	0,1062	0,353	14,75	13,69
4	$0{,}200 > d > 0{,}125$	0,162	0,1096	0,331	13,60	12,40
5	$0{,}250 > d > 0{,}200$	0,225	0,1070	0,318	13,00	12,16
6	$0{,}315 > d > 0{,}250$	0,282	0,1070	0,310	12,80	11,98
7	$0{,}400 > d > 0{,}315$	0,357	0,1071	0,308	12,60	11,78
8	$0{,}500 > d > 0{,}400$	0,450	0,1075	0,299	12,25	11,40
9	$0{,}630 > d > 0{,}500$	0,565	0,1089	0,298	12,20	11,22
10	$0{,}800 > d > 0{,}630$	0,723	0,1075	0,283	11,50	10,68
11	$1{,}00 > d > 0{,}800$	0,900	0,1113	0,272	11,10	10,05
12	$1{,}25 > d > 1{,}00$	1,12	0,1099	0,264	10,80	9,85
13	$1{,}60 > d > 1{,}25$	1,42	0,1056	0,234	9,62	9,13
14	$2{,}03 > d > 1{,}60$	1,80	0,1086	0,218	8,90	8,20

Din tabelul 2 și fig. 4 rezultă că granulații mici ale catalizatorului ($d < 0{,}090$ mm) sînt cele mai potrivite pentru atac. Se realizează în acest fel un raport optim între solid și lichid care permite dizolvarea nichelului în procente ridicate.

Pentru cercetarea influenței timpului și a temperaturii asupra cineticii procesului de dizolvare, s-au folosit probe de catalizator de granulație

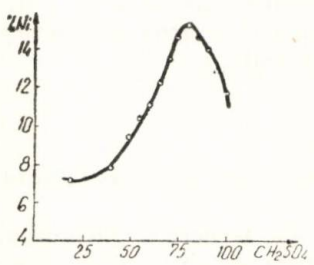


Fig. 3. — Variația conținutului de nichel [%] cu concentrația H_2SO_4, $\tau = 48$ ore.

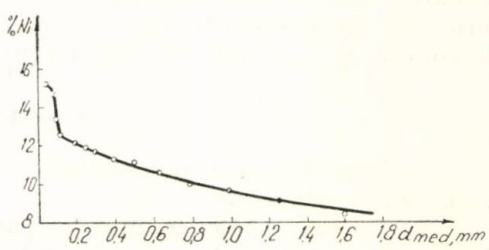


Fig. 4. — Variația conținutului de nichel [%] cu granulația, la $c_{H_2SO_4} = 80\%$, $\tau = 24$ h.

optimă ($d < 0{,}090$ mm) și acid sulfuric de atac de 80%, probele fiind termostatate la 40°C, respectiv 70°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 5 și 6.

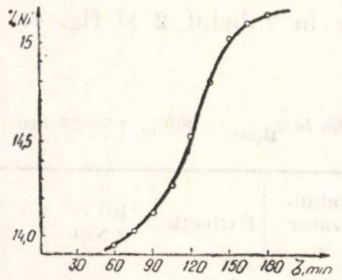


Fig. 5. — Variația conținutului de Ni [%] cu timpul: $t = 40°C$, $c_{H_2SO_4} = 80\%$, fără agitare.

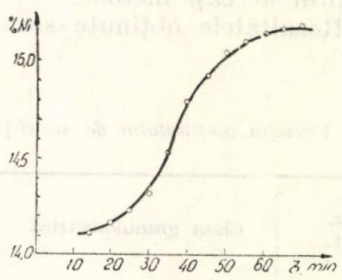


Fig. 6. — Variația conținutului de Ni[%] cu timpul: $t = 70°C$, $c_{H_2SO_4} = 80\%$, fără agitare.

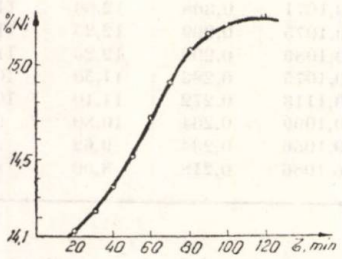


Fig. 7. — Variația conținutului de Ni [%] cu timpul: $t = 40°C$, $c_{H_2SO_4} = 80\%$, cu agitare.

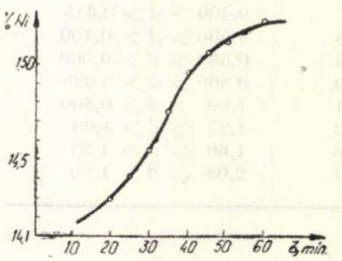


Fig. 8. — Variația conținutului de Ni [%] cu timpul: $t = 70°C$, $c_{H_2SO_4} = 80\%$, cu agitare.

Influența agitării asupra gradului de dizolvare a nichelului a fost urmărită pentru temperaturile de 40°C, respectiv 70°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 7 și 8. S-a folosit un catalizator de aceeași granulație și acid sulfuric de concentrație optimă (80%).

3. Concluzii

În baza datelor experimentale obținute și prezentate mai sus rezultă următoarele concluzii:

a) Pentru obținerea unor randamente mari de trecere a nichelului din catalizator în soluție (circa 99%) este necesară măcinarea catalizatorilor uzați pînă la $d = 0{,}090$ mm.

b) Concentrația acidului sulfuric, folosit ca agent de atac, este necesar să fie de 80%.

c) Timpul de atac trebuie ales de ordinul a 50 min.

d) Temperatura şi agitarea măresc considerabil viteza procesului de dizolvare.

Primită la 17 septembrie 1974

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de tehnologia substanţelor anorganice şi a materialelor de construcţii
şi
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Facsko Gh., *Tehnologie electrochimică.* Ed. Tehn., Buc., 1969.
2. * * * *Lexiconul Tehnic Român.* Ed. Tehn., Buc., 1962, 442.
3. Scott, Furman, *Standard Methods of Chemical Analysis.* I, 1939, 617.
4. Dâmov M. A., *Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor,* (trad. din l. rusă), Ed. Tehn., Buc., 1952.
5. Popa Gr., Croitoru V., *Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie.* EES, Buc., 1971.
6. Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria.* EDP, Buc., 1964.

CONTRIBUTIONS TO NICKEL RECOVERY FROM SPENT CATALYSTS

I. Study of the disolvation process

(Summary)

The kinetics of the solubility process of nickel containing catalyst using the H_2SO_4 as an attack agent has been studied for the recovery of the Ni as $NiSO_4$.

The influence of the granulation, concentration of the attack acid, time, temperature and agitation is investigated; the best parameters of the solubility are established.

The experimental results obtained are listed in tables and diagrams.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 662.613.12; 66.022.372

COMPORTAREA ENSTATITULUI ÎN PREZENŢĂ DE ACTIVATORI

DE

I. TEOREANU şi MARIA GEORGESCU

1. Enstatitul este unul din constituenţii posibili ai zgurelor granulate cu conţinut relativ ridicat de oxid de magneziu. Comportarea sa în prezenţa apei a fost foarte puţin studiată. Această situaţie se poate explica îndeosebi prin faptul că enstatitul este practic inactiv în raport cu apa, atît în stare cristalină cît şi în stare vitroasă.

În lucrarea de faţă se examinează procesele care au loc la amestecarea cu apă a enstatitului (obţinut prin granulare), în prezenţă de activatori şi fără activatori. S-au efectuat în acest scop determinări conductometrice, roentgenografice, termografice, de apă legată şi de rezistenţă mecanică.

2. Cercetările întreprinse au arătat că enstatitul, în primele stadii după amestecarea cu apa, manifestă o reactivitate chiar mai mică decît wolastonitul; curbele referitoare la comportarea din punctul de vedere al rezistivităţii electrice a unor suspensii, de concentraţii asemănătoare, de wolastonit şi enstatit, evidenţiază clar această comportare (fig. 1—v. şi [1]...[4]). După perioade mai mari de timp însă, fazele de hidratare apar mai evidente decît în cazul wolastonitului, probabil, ca urmare a separării mai rapide din soluţie a hidrosilicaţilor de magneziu.

Fazele hidratate, identificate în sistemul $MgO.SiO_2—H_2O$, după 180 zile de hidratare, sînt hidrosilicaţi de magneziu slab bazici (raportul $MgO/SiO_2 \approx 1$); roentgenografic, prezenţa lor este semnalată de liniile 1,53...1,54Å; 2,51...2,55 Å; 1,31...1,32 Å; 1,72...1,73 Å [5]...[7]. O astfel de compoziţie a produşilor hidrataţi pare plauzibilă dacă se ţine seama de valoarea redusă a raportului MgO/SiO_2 al compusului anhidru (v. în acest sens şi [5], [6], [8]). Nu se pune în evidenţă nici roentgenografic, nici termografic (fig. 2) prezenţa $Mg(OH)_2$.

Aceste date, coroborate cu cele de conductivitate electrică, obţinute în prima fază după amestecarea cu apa, subliniază că hidroliza enstatitului este foarte slabă, că interacţia sa cu apa este, în principal, un proces de hidratare, cu formarea unor compuşi capabili să reţină o mare cantitate de apă, ceea ce ar putea explica şi cantitatea relativ mare de apă legată de silicatul de magneziu în comparaţie cu wolastonitul (tabelul 1)

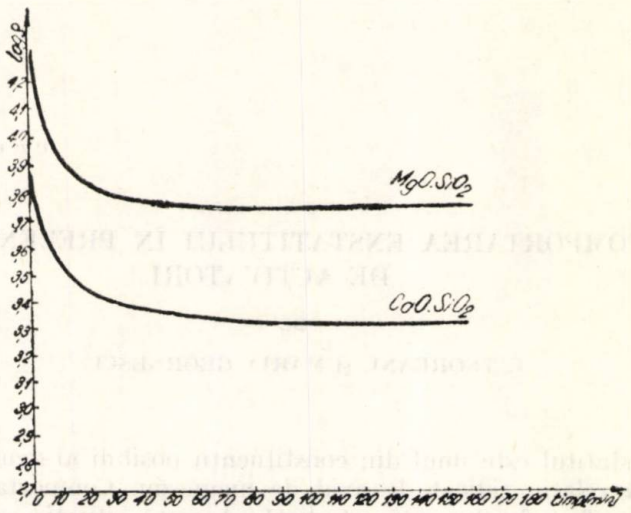


Fig. 1. — Variația rezistivității electrice a suspensiilor de metasilicați vitroși de calciu și de magneziu.

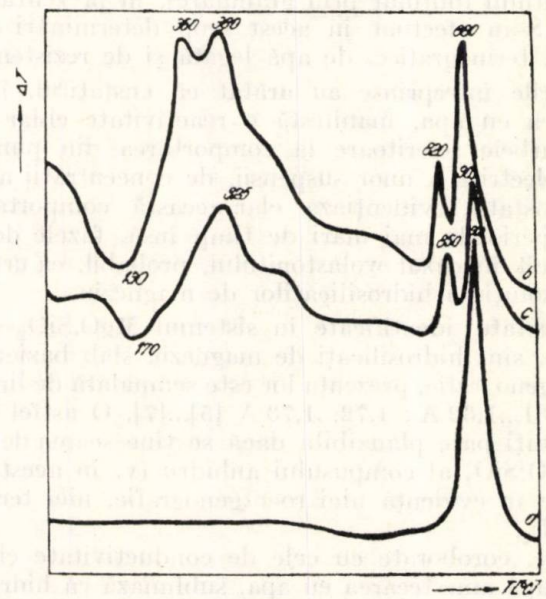


Fig. 2. — Curbe ATD ale $MgO.SiO_2$ vitros : *a* — anhidru, *b* — hidratat 180 zile, *c* — hidratat 360 zile.

Tabelul 1

Compusul	Adaos activator %		Cantitatea de apă legată la hidratare [%] după : *)			
	$CaCl_2$	Clincher	28 zile	90 zile	180 zile	360 zile
$Mg.SiO_2$	—	—	3,70	5,54	6,10	8,50
	2	—	5,23	8,31	8,01	—
	—	15	7,89	8,32	8,01	7,86
	2	15	9,01	11,07	9,69	11,68
$CaO.SiO_2$	—	—	2,62	2,86	3,27	2,48
	2	—	3,13	4,08	5,58	6,90
	—	15	7,57	10,68	9,87	11,51
	2	15	10,58	12,36	11,94	13,34

*) Determinarea apei legate s-a efectuat pe paste avînd raportul apă/liant = 0,4, după metoda indicată de Butt [9].

Termogramele prezentate în fig. 2, prin efectele endo- și exoterme de la 130°, 300° și 380°C (ca de altfel și datele roentgenografice), evidențiază, pentru hidrosilicații de magneziu, un caracter gelic pronunțat. De altfel, Kornienko și Sominski [10] arată că hidrosilicații de magneziu de tipul 1,5 $MgO.SiO_2.nH_2O$ se caracterizează printr-o structură submicrocristalină, avînd o suprafață specifică de 2...3 ori mai mare decît compușii corespunzători cu calciu, ceea ce le imprimă un caracter gelic mai pronunțat. Efectul exoterm bine conturat de la 820°C, propriu după părerea lui Wiegmann și Horte [6] numai hidrosilicaților de magneziu avînd raportul $MgO/SiO_2 \approx 1$, atestă caracterul puțin bazic al hidrocompușilor identificați în lucrarea de față, în sistemul $MgO.SiO_2—H_2O$.

Deși, în timp, gradul de hidratare al enstatitului vitros crește (fenomen evidențiat atît prin cantitatea mai mare de apă legată cît și prin reducerea amplitudinii efectului de devitrifiere a silicatului anhidru, la intervale mai mari de hidratare), hidratarea sa nu este însă completă nici chiar după 360 zile, ceea ce explică menținerea pe debyegrame a celor mai intense interferențe proprii compusului anhidru (3,15 Å ; 2,86 Å) și a efectului exoterm de devitrifiere de la 880°...900°C (fig. 2).

Gradul de structurare al formațiunilir hidratate, deși se accentuează întrucîtva în timp, rămîne totuși puțin important.

3. Procesele de interacțiune cu apa ale zgurei de compoziția enstatitului, precum și cele de structurare ale formațiunilor hidratate sînt intensificate de prezența, în sistemul $MgO.SiO_2—H_2O$, a unor adaosuri mici de clincher de ciment portland și/sau clorură de calciu. În plus, pot avea loc și modificări în natura fazelor hidratate care se formează în aceste condiții.

Astfel, un adaos de 15% clincher conduce, așa cum relevă datele din tabelul 1, la un grad de hidratare mai mare al enstatitului. Dată fiind cantitatea mică de clincher din sistem, chiar pentru o hidratare completă a sa după 28 zile (de altfel, practic irealizabilă), cantitatea de apă legată nu poate

fi atribuită numai acestui fenomen. Este, evident, vorba de o intensificare a hidratării silicatului de magneziu.

Ca faze hidratate se indentifică, chiar după 28 zile, hidrosilicați de tip CSH sau (C, M)SH, prezența lor fiind susținută de interferențele roentgenografice 3,0...3,06 Å ; 2,77...2,87 Å; 2,60...2,63 Å ; 1,80...1,82 Å [11], [12] și efectele exo. și endoterme de la 370°...380°C, 820°...840°C, 125°...160°C și 765°...770°C [13]...[15] (fig. 3).

Alături de acești compuși apar și cantități de hidroxid de magneziu și de calciu, în mare parte carbonatați.

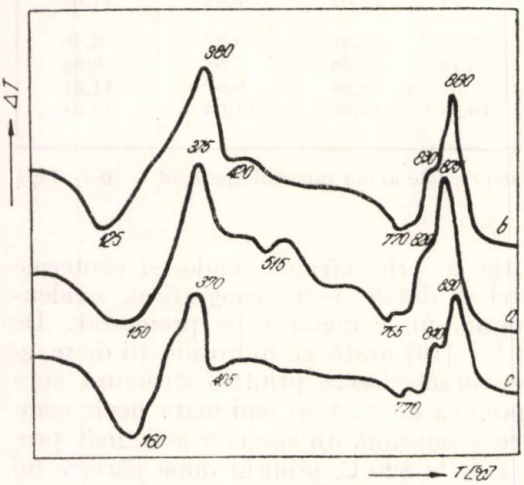


Fig. 3. — Curbe ATD ale $MgO.SiO_2$ vitros, cu adaos de 15% clincher de ciment portland, hidratat : *a* — 90 zile, *b* — 180 zile, *c* — 360 zile.

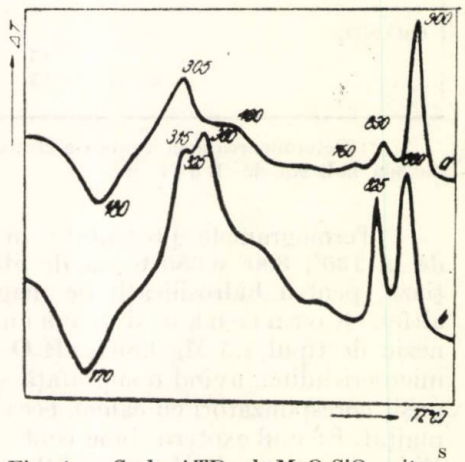


Fig. 4. — Curbe ATD ale $MgO.SiO_2$ vitros cu adaos de 2% $CaCl_2$, hidratat : *a* — 90 zil *b* — 180 zile.

Este de remarcat faptul că, în condițiile prezenței în sistemul $MgO.SiO_2$—H_2O, a hidroxidului de calciu eliberat prin hidratarea clincherului, acesta este ulterior legat cu precădere în hidrosilicați dubli, ceea ce este în măsură să explice lipsa — din liantul întărit prin activare cu clincher — a hidrosilicaților de magneziu. Legarea $Ca(OH)_2$ în hidrosilicați este evidențiată atît prin reducerea în timp a intensității interferențelor caracteristice acestui compus, precum și prin dispariția efectului enodoterm de la 515°C (observabil, în cazul fig. 3, numai pentru proba hidratată 90 zile). Prezența hidroxidului de magneziu în sistem chiar după perioade mari de hidratare (probabil în cantități mici) este evidențiată prin interferențele roentgenografice 2,31...2,34 Å ; 1,53...1,54 Å ; 1,72...1,82 Å [13] și efectul endoterm slab de la 405°...420°C [14], [15] (fig. 3).

Ca urmare a formării unei cantități relativ importante de faze hidratate, avînd un anumit grad de structurare, sistemul enstatit—clincher—apă se întărește și dobîndește rezistențe mecanice sensibil mai mari în comparație cu sistemul fără clincher (tabelul 2) ; ele rămîn însă întrucîtva mai mici decît cele ale wolastonitului întărit în aceleași condiții.

Tabelul 2

Compusul	Adaos activator %		Rezistența la compresiune [daN/cm²], după :			Rezistența la tracțiune [daN/cm²], după :		
	Clincher	$CaCl_2$	7 zile	28 zile	90 zile	7 zile	28 zile	90 zile
$MgO.SiO_2$	—	—	0	0	0	0	0	0
	—	2	0	0	20	0	2,4	8,4
	15	—	20	45	80	13	24	58
	15	2	20	53,5	115	14	36	83
$CaO.SiO_2$	—	—	0	0	10	0	0	10
	—	2	0	5	10	0	3,6	4,5
	15	—	25	73	90	16	33	57
	15	2	36	90	133	29	50	78

Observație. Înlocuirea cu nisip normal a zgurei de enstatit, în mortarele cu activator 15% clincher sau 15% clincher + 2% $CaCl_2$, conduce, după 28 zile de întărire, la rezistențe de numai 15...17 daN/cm² — la compresiune și 8...9 daN/cm² — la tracțiune.

Clorura de calciu exercită, de asemenea, o acțiune de intensificare a hidratării zgurei de compoziția enstatitului și a cristalizării produșilor hidratați formați, fără a determina însă modificări în natura acestora. Acțiunea sa apare mai evidentă pentru perioade mari de hidratare. Deși gradul de hidratare este întrucîtva mai crescut (v. tabelul 1), compușii formați nu asigură totuși structuri cu rezistențe mecanice notabile (tabelul 2).

Natura produșilor hidratați este aceeași ca și în cazul sistemului fără activatori ; s-a pus în evidență existența hidrosilicaților de magneziu slab bazici atît pe cale roentgenografică (prin interferențele 1,53...1,55 Å ; 2,50...2,58 Å ; 1,31...1,32 Å ; 1,71...1,73 Å) cît și termografic prin efectul exoterm caracteristic de la 825°...830°C (fig. 4).

Prezența simultană, în sistemul $MgO.SiO_2—H_2O$, a clincherului (15%) și clorurii de calciu (2%) are ca rezultat o evidentă intensificare a proceselor de interacțiune cu apa și de formare a structurilor de întărire (v. tabelele 1 și 2).

Analog cazului silicaților de calciu [1] și de această dată este luată în considerare, în primul rînd, accelerarea de către clorura de calciu a proceselor de hidratare—hidroliză a clincherului care, prin hidroxidul de calciu pe care îl eliberează, activează procesele de interacțiune cu apa ale zgurei de silicat de magneziu.

Natura noilor formațiuni care apar în sistemul $MgO.SiO_2$—(clincher + + $CaCl_2$)—H_2O este aceeași cu cea a produșilor hidratați formați la activarea cu clincher ; alături de hidrosilicați de calciu de tip CSH(I) — care, ca rezultat al hidratării clincherului, se identifică chiar după 28 zile, prin interferențele 3,04 Å, 2,88 Å, 1,82 Å [16], [17] — apar, la perioade mai mari de hidratare, și hidrosilicați dubli (C, M)SH—interferențele 3,04... ...3,07 Å, 2,68...2,73 Å ; 1,83...1,86 Å. Formarea acestora din urmă, ca re-

zultat al hidratării silicatului de magneziu în prezența $Ca(OH)_2$, conduce, pentru perioade mai mari de hidratare, la eliberarea unor cantități mici de $Mg(OH)_2$, decelabil roentgenografic și termografic (fig. 5).

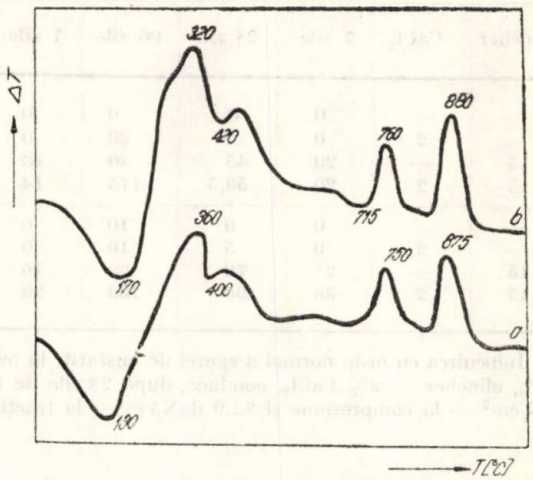


Fig. 5. — Curbe ATD ale $MgO.SiO_2$ vitros, cu adaos de 15% clincher + 2% $CaCl_2$, hidratat : *a* — 90 zile, *b* — 180 zile.

Ca și în cazul silicaților de calciu [1] și la hidratarea silicatului monomagnezian prezența clorurii de calciu determină apariția pe termograme a unui efect exoterm nou, la 750°...760°C, reprezentînd de fapt deplasarea spre temperaturi mai scăzute a efectului propriu unor faze hidrosilicatice, probabil ca urmare a unui fenomen de „înzidire" a ionului Cl^- în rețeaua acestora, fenomen semnalat pentru silicații de calciu și de către alți cercetători [18]. Totuși, pentru silicatul de magneziu, spre deosebire de silicații de calciu, acest efect se constată numai în condițiile prezenței simultane în sistem, alături de clorura de calciu, și a unei cantități de clincher (v. fig. 3 și 5). Această observație îndreptățește să se considere că fenomenul de „înzidire" a clorului în rețeaua hidrosilicaților este propriu numai hidrosilicaților conținînd CaO.

4. Pe baza rezultatelor obținute se poate conchide că :

a) Zgura de metasilicat de magneziu este practic inertă în raport cu apa ; interacțiunea sa cu apa este activată de adaosuri de clincher sau clincher și clorură de calciu.

b) Clorura de calciu intensifică într-o oarecare măsură — mai evident la perioade mai mari — procesul de interacțiune cu apa a enstatitului vitros, fără a determina însă structuri cu rezistențe mecanice notabile.

c) În prezența clincherului — singur sau asociat cu clorură de calciu — au loc modificări și în natura produșilor hidratați formați, ca urmare a hidratării clincherului și a interacțiunii produșilor săi hidratați cu zgura.

d) Coroborînd rezultatele obținute pentru enstatit cu cele de care se dispune pentru silicații de calciu, este de presupus că fenomenul de „înzidire" a clorului în rețea este propriu numai hidrosilicaților conținînd oxid de calciu.

Primită la 31 martie 1974

Institutul politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej", București

BIBLIOGRAFIE

1. Teoreanu I., Georgescu M., Rev. Roum. de Chimie, **18**, *4*, 623 (1973).
2. Georgescu M., Teză de doctorat, Inst. polit. București, 1972.
3. Teoreanu I., Rev. Roum. de Chim., **17**, *7*, 1211 (1972).
4. Solacolu Ș. ș. a., Rev. Roum. de Chimie, **11**, *4*, 481 (1966).
5. Cole W. F., Hüber H. W., Silicates Industriels, **22**, *2* (1957).
6. Wiegman J., Horte C., Silikattechnik, **11**, *8*, 380, (1960).
7. Flint E. P., Wells L. S., J. Res. Nat. Bur. Stand., *6*, (1934).
8. Канцеполский И. С., Жабицкий М. С., Тр. Инст. Хим. АН УзССР, *2* (1949).
9. Бутт Ю. М., *Практикум по технологии вяжущих веществ*. М., 1953.
10. Корниенко Г. Г., Соминский Д. С., Строит. мат., *8*, 32 (1959).
11. Butt Iu. M., Rașkovici L. N., *Întărirea lianților la temperaturi ridicate*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1971.
12. Schwiete H. E., Zement-Kalk-Gips, **22**, 154 (1969).
13. Ramachandrian V. S., *Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry*. Chem. Publ. Comp. Inc., New York, 1969.
14. Горшков В. С., *Термография строительных материалов*. Изд. лит. по строительству, М., 1968.
15. Волженский А. В. и др., *Бетоны и изделия шлаковых и зольных материалов*. Изд. лит. по строительству, М., 1969.
16. Midgley H. G., Mag. of Concr. Res., **9**, *25*, 17 (1957).
17. Diamond S., Ph. D. Thesis Diss. Abstr., **24**, *12*, 4975 (1964).
18. Richartz W., Zement-Kalk-Gips, **22**, *10*, 447 (1969).

THE BEHAVIOUR OF ENSTATIT IN PRESENCE OF ACTIVATORS

(Summary)

In this work are studied the processus wich take place in the systems $MgO.SiO_2 - H_2O$ and $MgO.SiO_2$ – activators – H_2O. Te slag corresponding to $MgO.SiO_2$ is practically inert in the presence of water. Its hydration process may be activated by additions of Portland cement clinker, single or together with calcium chloride. The presence of this additions determines modifications in the nature of the hydrated phases and also in the hardening structure of the system $MgO.SiO_2 - H_2O$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 661.8...87

1-MÉTHYL-PHTALAZINIUM-YLURES

V. ACTION DU BROMO-CYANO-ACÉTATE D'ETHYLE SUR LA MÉTHYL-1-PHTALAZINE

PAR

MARIA CAPROŞU, MAGDA PETROVANU
et
I. ZUGRĂVESCU
Membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

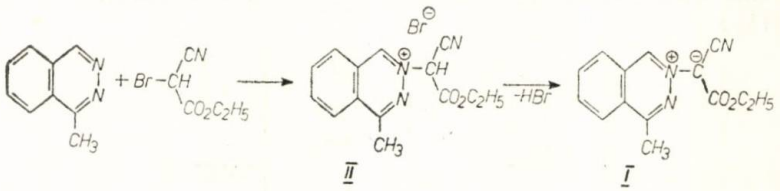
1. Introduction

Dans des travaux antérieurs [1]...[5] nous avons décrit l'obtention et la réactivité de quelques méthyl-1-phtalazinium-ylures à carbanion mono- ou disubstitué.

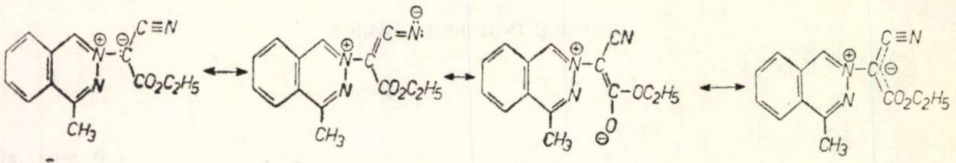
Le présent travail a pour objet la synthèse et l'étude des propriétés du méthyl-1-phtalazinium-cyanocarbéthoxyméthylure (I).

2. Résultats et discussions

Pour l'obtention du phtalazinium-méthylure (I) on a utilisé la méthode du „sel". Ainsi, si l'on traite la méthyl-1-phtalazine par le bromo-cyano-acétate d'éthyle on obtient le bromure de N-cyanocarbéthoxy-1-méthyl-phtalazinium (II) qui, par déhydrobromuration en milieu alcalin donne naissance au méthyl-1-phatalazinium-cyanocarbéthoxy-méthylure (I).



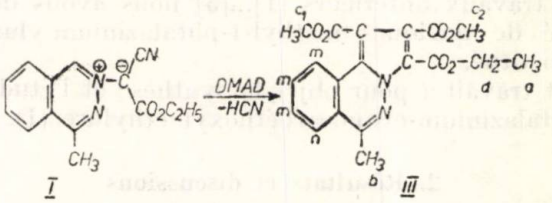
Comme d'autres phtalazinium-ylures à carbanion-disubstitué, l'ylure (I) est aussi très stable ; la stabilisation de la charge anionique peut être expliquée par la forte délocalisation due au système nitrile estérique, effet qui accroit d'une manière apréciable la résonance de la molécule, conformément aux structures :



I Ia Ib Ic

La participation des structures du type (I a), (I b) au système résonant est reflétée dans la spectre IR de l'ylure ; ainsi, le bande caractéristique du groupe nitrile est déplacée à 2 175 cm^{-1} tandis que celle qui correspond au carbonyle estérique apparait à 1 637 cm^{-1}. Ces déplacements indiquent l'existence d'une conjugaison qui s'établie entre la paire d'électrons du carbanion ylurique et le groupe nitrile, respectivement estérique. Parmi les structures de résonance du méthyl-1-phtalazinium-cyancarbéthoxyméthylure (I) il faut envisager une structure de dipole 1-3 (sextet sans double liaison) qui peut être mise en évidence par sa participation aux réactions de cycloadditions dipolaires.

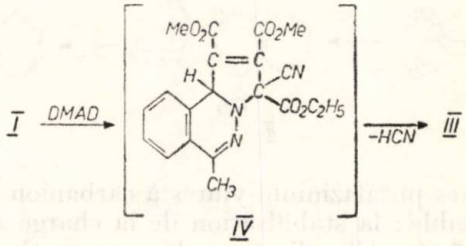
Ainsi, l'addition de l'ylure (I) à l'acétylènedicarboxylate de méthyl (D.M.A.D.) conduit au dicarbométhoxy-1,2-carbéthoxy-3-pyrrolo [2,1-a]-6-méthyl-phtalazine (III), le processus se déroulant avec élimination du groupement nitrile :



I III

La structure du cycloadducte (III) est confirmée par le fait qu'on peut l'obtenir aussi à partir du méthyl-1-phtalazinium-carbéthoxyméthylure et du D.M.A.D. [3].

Pour expliquer l'obtention du cycloadducte (III) à partir de l'ylure (I) et du D.M.A.D., on pourrait admette l'apparition, dans la première étape de la réaction, d'un adducte intermédiaire du type (IV) qui par suite d'une élimination 1,4 d'acide cyanhidrique conduirait au produit final (III) :

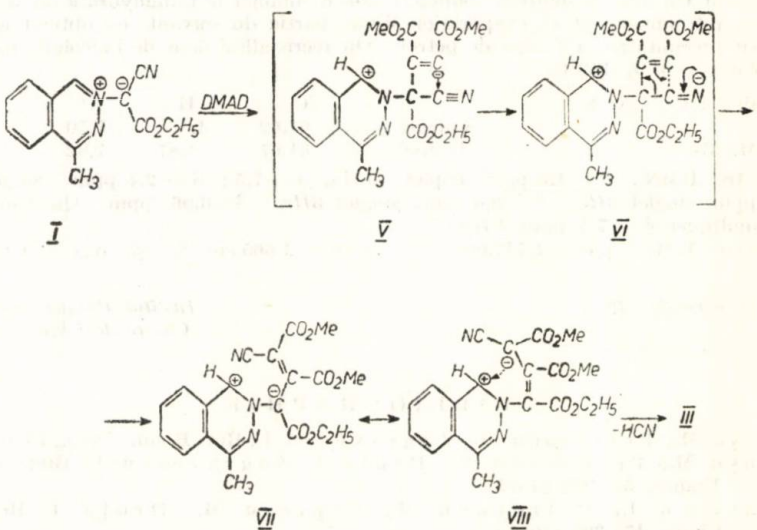


I IV III

Une telle interprétation du mécanisme de la réaction ci-dessus, serait en accord avec le mécanisme proposé par L i n n et collaborateurs

[6] pour la cycloaddition du pyridinium-dicyanméthylure au D.M.A.D. ainsi que par Henrick et collaborateurs [7] pour la réaction du pyridinium-cyancarbéthoxyméthylure avec le D.M.A.D.

Par contre, nous considérons que l'apparition d'un cycloadduct du type (IV) est plus difficile à envisager ; d'ailleurs, on n'a pas encore réussi à isoler des structures analogues à (IV) dans les processus de cycloaddition dipolaires. Par conséquent nous supposons, comme étant plus possible, un mécanisme qui admet en première étape, une addition Michael de l'ylure (I) au D.M.A.D. aboutissant au dipole (V) ; celui-ci se transforme dans l'ylure (VII) par l'intermède d'un état de transition à quatre centres du type (VI). L'ylure (VII) se transforme dans l'ion bipolaire (VIII), qui à son tour, par suite d'une cycloadduction intramoléculaire, donne naissance à un cycle pentaatomique, préféré du point de vue énergétique ; l'élimination de l'acide cyanhydrique peut se produire en même temps que la cyclisation.



Nous avons admis, d'ailleurs, un mécanisme analogue pour la cycloadduction du phtalazinium-cyancarbéthoxyméthylure au D.M.A.D. [8].

En faveur de notre hypothèse concernant l'apparition d'un état de transition à quatre centres viennent les résultats obtenus par Zugrăvescu et collaborateurs [9] concernant la réaction entre quelques benzimidazolium-ylures et le D.M.A.D. Les auteurs cités obtiennent des produits contenant un cycle butadiénique substitué, dont la formation implique, d'une manière plus certe, l'état de transition à quatre centres.

3. Partie expérimentale

a) *Le bromure de N^3-cyancarbéthoxyméthyl-1-méthyl-phtalazinium (II)*

On dissout 0,72 g (0,005 mol) de 1-méthyl-phtalazine dans 40 ml de benzène et on ajoute à la solution 0,62 ml (0,005 mol) de bromo-cyano-acétate d'éthyl. On laisse le mélange au repos pendant plusieurs heures. Il se sépare un produit de couleur brique à p. f. 225°C.

Analyse :	$C_{14}H_{14}N_3O_2Br$	C%	H%	N%
	Calculé :	50,00	4,16	12,50
P. M. 336	Trouvé :	50,18	4,10	12,45

b) *Méthyl-1-phtalazinium-cyancarbéthoxyméthylure (I)*

On dissout 1,68 g (0,005 mol) de bromure de N-cyan-carbéthoxyméthyl-1-méthyl-phtalazinium dans 60 ml de chloroforme. On ajoute graduellement une solution de 0,69 g K_2CO_3 dans 25 ml d'eau en agitant fortement ; on lave la solution chloroformique à plusieurs reprises à l'eau et on la laisse sécher sur du Na_2SO_4 sicc. On chasse une partie du solvant et on obtient l'ylure par précipitation avec de l'éther de pétrole. Produit couleur brique clair à p. f. 188°C.

Analyse :	$C_{14}H_{13}N_3O_2$	C%	H%	N%
	Calcule :	65,88	5,09	16,47
	Trouvé :	65,48	5,19	16,84

Spectre I. R. : γ = 2 175 cm^{-1}, 1 637 cm^{-1}, 1 240 et 1 100 cm^{-1}.

c) *1,2-dicarbométhoxy-3-carbéthoxy-pyrrolo [2,1 a]-6-méthyl-phtalazine (III)*

On dissout 0,7 g (0,0025 moles) de sel I dans 50 ml de benzène et on ajoute 0,3 ml (0,0025 ml) d'acéthylènedicarboxylate de méthyle et 0,3 ml de triéthylamine. On porte à reflux pendant 4h. On filtre la solution bouillante afin d'éliminer le bromhydrate de la triéthylamine. Après refroidissement et évaporation d'une partie du solvant, on obtient un produit jaunâtre par précipitation à l'éther de pétrole. On recristallise dans de l'alcohole méthylique. Produit blanc à p. f. 143°C.

Analyse :	$C_{19}H_{18}O_6N_2$	C%	H%	N%
	Calculé :	61,62	4,86	7,50
P. M. 370	Trouvé :	61,67	4,87	7,82

Spectre RMN : δ = 1,3 ppm triplet 3 Ha, j = 7,5 ; δ = 2,4 ppm. Singlet 3Hb : δ = 3,78 ppm, singlet $3Hc_1$: δ = 3,8 ppm, singlet $3Hc_2$: δ = 3,96 ppm. Quadruplet 2*Hd*, j = 7,5 ; multiplet δ = 7,5 ppm 4*Hm*.

Spectre I. R. : γ_{CO} = 1 717 cm^{-1}, $\gamma_{C=C}$ = 1 665 cm^{-1}, γ_{C-O-C} = 1 140 cm^{-1}, 1 210 cm^{-1}.

Reçue le 18 novembre 1974

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique

BIBLIOGRAPHIE

1. Caproşu M., Petrovanu M., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., **15**, 619 (1970).
2. Caproşu M., Petrovanu M., Druţă I., Zugrăvescu I., Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1834 (1971).
3. Zugrăvescu I., Petrovanu M., Caproşu M., Druţă I., Rev. Roum. Chim., **17**, 397 (1972).
4. Caproşu M., Rusu G. I., Petrovanu M., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. I b, **XIX**, *2*, 169 (1973).
5. Petrovanu M., Caproşu M., Zugrăvescu I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, (1974) (sous presse).
6. Linn W. J., Websten O. W., Benson R. E., J. Am. Chem. Soc., **87**, 3651 (1965).
7. Henrick C. A., Ritchie E., Taylor W. C., Aust. J. Chem., **20**, 2467 (1967).
8. Petrovanu M., Sauciuc A., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., (1974) (sous presse).
9. Zugrăvescu I., Herdan J. M., Rev. Roum. Chim. (1974) (sous presse).

1-METIL-FTALAZINIU-ILIDE

V. Acţiunea bromcianacetatului de etil asupra 1-metil-ftalazinei

(Rezumat)

Continuînd cercetările în direcţia obţinerii de ilide stabile carbon—azot s-au studiat condiţiile de obţinere şi reactivitatea 1-metil-ftalaziniu-ciancarbetoximetilidei (I).

Această ilidă (I) conduce prin cicloadiţie 3 + 2 dipolară cu acetilendicarboxilatul de metil la cicloaductul (III) ; s-a propus un mecanism pentru procesul de cicloadiţie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 541.6 ; 543.878 ; 537.7855.

SOME CONSIDERATIONS ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND REACTIVITY OF SOME BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES

BY

EUGENIA COMĂNIŢĂ, C. GHIRVU and MARIA DUMITRIU

1. Introduction

In previous paper the synthesis of some 2-acetyl-benzimidazole derivatives which are capable of crotonic polycondensations that might be applied to obtain polymers having semiconducting properties was reported [1]...[4]. In these investigations was proved experimentally the existence of two nitric isomers, which have been prepared by different methods and showed distinct physico-chemical properties.

This paper concerns with the study of relative reactivity of the benzene ring positions in electrophilic substitution based on the charge distribution, calculated by means of H ü c k e l — MO method [5]. Some investigations are also reported on the ultraviolet (UV) spectra. To interpret these spectra we used a simple model which is appropriate similar compounds having approximately the same configuration interaction [6].

2. Results and Discussions

The molecular systems under consideration are shown in Fig. 1. To obtain the molecular diagrams the simple H ü c k e l — MO method was applied, as mentioned above.

Of the calculating parameters only those have been chosen which led to a good agreement between the theoretical and experimental spectral data according to the simple model described further on. The parameters corresponding to each compound are given in the following sets :

$I_a - \alpha_1 = \alpha_3 = \alpha + \beta$[7], $\beta_{1-2} = \beta_{3-2} = \beta_{8-1} = \beta_{9-3} = 0.9\ \beta$;

$I_b - \alpha_1 = \alpha + 1.5\ \beta$, $\alpha_3 = \alpha + 0.5\beta$[8], $\beta_{1-2} = \beta_{1-8} = 0.8\ \beta$;

II $- \alpha_1 = \alpha_3 = \alpha + \beta$, $\alpha_{10} = \alpha_{11} = \alpha + 2\beta$, $\beta_{1-2} = \beta_{2-3} = \beta_{8-1} = \beta_{9-3} = 0.9\ \beta$; $\beta_{10-5} = \beta_{11-6} = 0.7\ \beta$;

III and IV $- \alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_{10} = \alpha + \beta$, $\alpha_{11} = \alpha_{12} = \alpha + 1.5\ \beta$, $\beta_{1-2} = \beta_{1-8} = \beta_{2-3} = \beta_{3-9} = 0.9\ \beta$;

V $- \alpha_1 = \alpha + 1.5\ \beta$, $\alpha_3 = \alpha + 0.5\ \beta$, $\alpha_{11} = \alpha + 1.2\ \beta$, $\alpha_{10} = \alpha - 0.2\ \beta$, $\alpha_{12} = \alpha +$

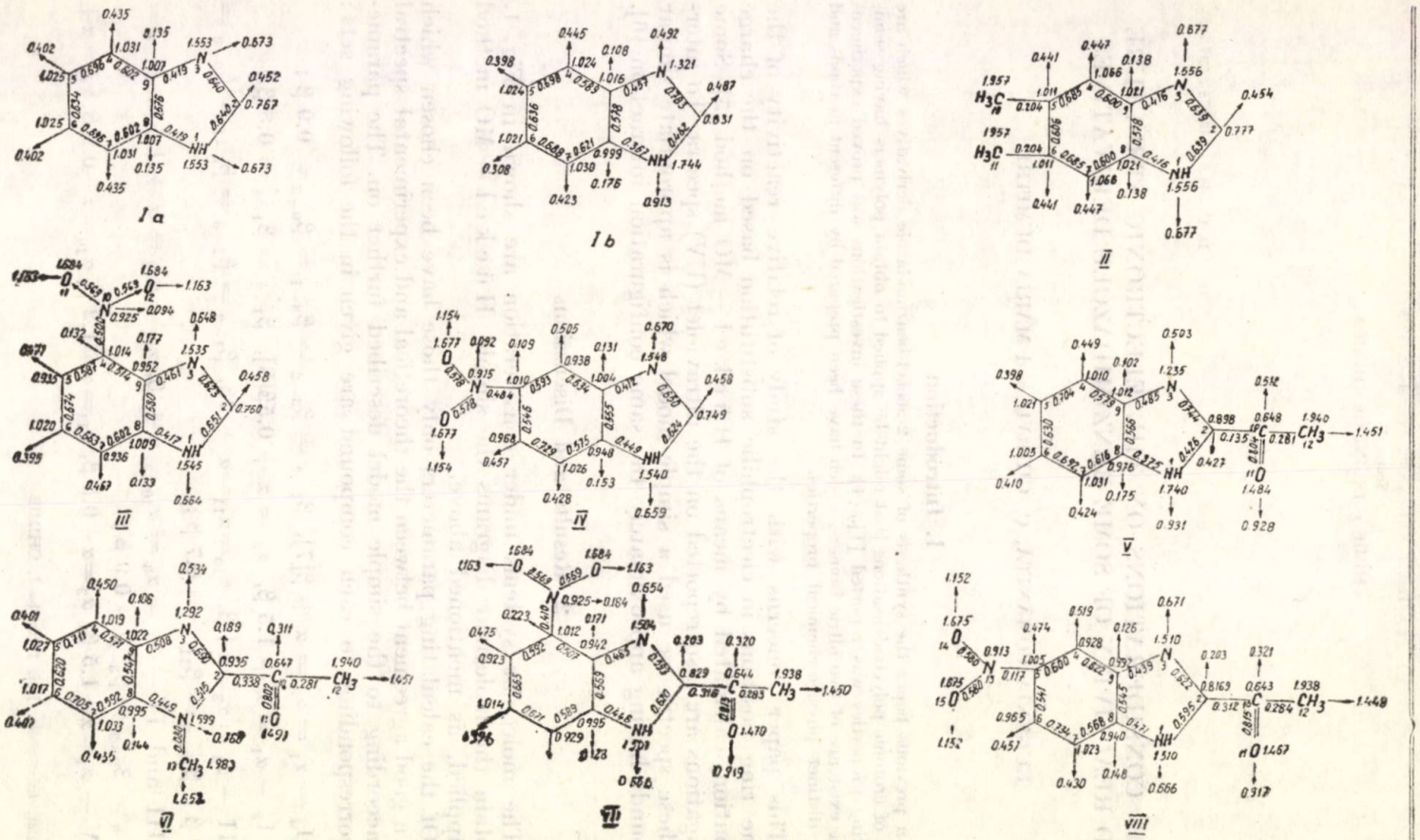


Fig. 1. — Molecular diagrams : I_a, I_b — benzimidazole; II — 5,6-Dimethylbenzimidazole; III — 4-Nitro-benzimidazole ; IV — 5-Nitro-benzimidazole ; V — 2-Acetyl-benzimidazole; VI — 1-Methyl-2-acetyl-benzimidazole ; VII — 4-Nitro-2-acetyl-benzimidazole ; VIII — 5-Nitro-2-acetyl-benzimidazole.

$+ 2\beta$, $\alpha_{12} = \alpha + 2\beta$, $\beta_{1-2} = \beta_{1-8} = 0.8\ \beta$, $\beta_{10-11} = 1.5\ \beta$, $\beta_{10-12} = 0.7\ \beta$;

VI — $\alpha_1 = \alpha_{11} = \alpha + 1.2\ \beta$[9], $\alpha_{13} = \alpha_{12} = \alpha + 2\beta$, $\alpha_3 = \alpha + 0.5\ \beta$, $\alpha_{10} = \alpha - 0.2\ \beta$, $\beta_{1-2} = \beta_{1-8} = 0.9\ \beta$, $\beta_{1-13} = 0.6\ \beta$, $\beta_{10-12} = 0.7\ \beta$, $\beta_{10-11} = 1.5\ \beta$;

VII and VIII — $\alpha_1 = \alpha_3 = \alpha_{13} = \alpha + \beta$, $\alpha_{11} = \alpha + 1.2\ \beta$, $\alpha_{14} = \alpha_{15} = \alpha + 1.5\ \beta$, $\alpha_{10} = \alpha - 0.2\ \beta$, $\alpha_{12} = \alpha + 2\ \beta$, $\beta_{1-2} = \beta_{2-3} = \beta_{3-9} = \beta_{8-1} = 0.9\ \beta$, $\beta_{10-12} = 0.7\ \beta$[8], $\beta_{10-11} = 1.5\ \beta$.

The other parameters used in calculations are the standard α and β parameters characteristic of aromatic compounds.

2.1. Chemical Reactivity

The chemical reactivity was discussed on the basis of charge distributions shown in molecular diagrams in Fig. 1. These indices allowed some interpretations of the relative reaction capacities of positions in the benzene ring.

Taking the compound I as a prototype the assertion may be made from the theoretical point of view, the application in the present paper of the simple method leads essentially to results quite similar to those obtained by M. Kamiya [10] using the Pariser-Parr-Pople method [11].

According to the two variants of the PPP—SCF method used in the above mentioned paper the following sequences have been obtained for the electrophilic reaction capacities of the benzene ring positions: $7 \geqslant 6 \geqslant 5 \geqslant 4$ and $7 \geqslant 5 \geqslant 6 \geqslant 4$. It should be emphasised that the tautomerism of iminic hydrogen was not considered in their calculations. To obtain comparative data in the present paper both possible structure have been considered.

For the case when the iminic hydrogen is assumed not to be located, at one of the nitrogen atoms, that means a tautomerism equilibrium the molecular diagram shown in Fig. 1 is obtained (I_a). It may be noticed that this molecular structure shows a C_{2v} symmetry which accounts for the identity of positions indicated by the sequence $7 = 4 \geqslant 6 = 5$.

If the tautomerism is neglected and the proton is assumed to be attached at one of the nitrogen atoms, as shown in diagram I_b (Fig. 1), the reactivities of the positions change to sequence $7 \geqslant 6 \geqslant 5 \geqslant 4$ which is in full agreement with the conclusions drawn in the above mentioned paper.

It is known in benzimidazole nitration the experimental data indicate the position 5 and 6 as the most reactives ones [12], which was also confirmed by our investigations.

We should also notice that in our calculations the difference found between the electronic charges of the positions 6 and 7 is smaller than that reported by the japanese investigator we have reffered to previously.

In our case, this result is indicative of a close proximity between the reaction capacities of the two positions. Orientation to position 6 could be explained by a small steric effect which might be possible in position 7. This hypothesis becomes plausible if the fact is considered that in position 6 the free rotation of nitro group about C—N bond stabilizes the molecule, while for the position 7 this rotation is less favoured.

The compound V, another prototype, was discussed in comparison with 1-methyl-2-acetyl-benzimidazole in which the pyrrole hydrogen is substituted. In this way the possibility of tautomerism is eliminated, the symmetry of molecule thus disappearing. The molecular diagram V (Fig.1) indicates the reactivity sequence $7 \geqslant 5 \geqslant 4 \geqslant 6$; in this case

Table 1

Experimental and Calculated Data

Compound	Solvent	λ_{max} [e. v.]	
		experimental	calculated
I	ethanol	4.43 4.96 6.00	
II	ethanol	4.28 4.87 5.91	4.21 4.72 5.90
III	ethanol	3.90 5.50	
IV	methanol	4.10 5.50	4.01 5.40
V	ethanol	4.07 5.13 5.72	
VI	methanol	4.07 5.17 5.96	4.13 5.11 5.99
VII	methanol	3.82 4.70 5.83	
VIII	methanol	3.94 4.68 5.91	3.99 4.52 5.47

a small difference is also noticed between the charge densities of the positions 5 and 7. In addition to that, by taking into account the steric considerations, admitted for the compound I, we could explain the orientation of nitro group to the position 5. This fact was confirmed experimentaly, only the 5-nitrosubstituted isomer being obtained when nitrating 2-acetylbenzimidazole. For this reason 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole may be only synthesised by starting from nitro-phenylendiamine [4].

2.2. Ultraviolet Spectra

The absorption spectra of the benzimidazole derivatives, mentioned in the first part of the paper, were recorded over the ultraviolet region, by using an UNICAM SP 800 apparatus. The employed solutions were either methanolic or ethanolic, depending on the solubilities of the compounds. The results are given in Table 1.

As mentioned above, a simple model was applied for calculating the transition energies [6]. According to this model the calculating parameters are settled from transition energies of a standard compound and used for certain similar compounds, having approximately the same configuration interaction. The calculated data, excepting those of the standard compounds, are given in Table 1.

A good agreement may be noticed between the results obtained experimentally and by calculations. Thus, the conclusion may be drawn that for the benzimidazole derivatives applications of the simple Hückel — MO method contributes to the elucidation of some problems regarding to the reactivity and electronic spectra of these compounds.

Received, February 20, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic Chemistry
and
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Simionescu Cr., Dumitriu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 91 (1974).
2. Simionescu Cr., Dumitriu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 765 (1974).
3. Dumitriu M., Simionescu Cr., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., (in print).
4. Dumitriu M., Popa M., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XX (XXIV)**, *3—4*, s. V, 69 (1974).
5. Hückel E., Z. Phys., **70**, 204 (1931).
6. Simionescu Cr., Ghirvu C., Păstrăvanu M., Cocîrlă I., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. (in print).
7. Purcell W. R., Singer J. A., J. Chem. a. Eng. Data, **12**, 235 (1967).
8. Streitwieser A., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. J. Wiley, New York, 1961.
9. Хигаси К., *Квантовая органическая химия*, (transl. from English). М., 1967.
10. Kamiya M., Bull. Chem. Soc., Japan, **43**, 3 344 (1970).
11. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
12. Van der Want G. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **67**, 45 (1948).

CONSIDERAŢII ASUPRA STRUCTURII ELECTRONICE ŞI REACTIVITĂŢII UNOR DERIVAŢI DE BENZIMIDAZOL

(Rezumat)

Aspecte privind structura electronică şi reactivitatea unor derivaţi de benzimidazol au fost investigate în cadrul metodei OM - H ü c k e l. Pentru interpretarea spectrelor electronice de absorbţie în ultraviolet s-a folosit un model simplu, semiempiric, adecvat pentru compuşi similari, care a condus la o concordanţă satisfăcătoare a datelor calculate cu cele experimentale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.466.6 : 547.964.3

SYNTHESIS OF ANTITUMOR SUBSTANCES

XIX. SYNTHESIS OF SOME NEW DI- AND TRI-PEPTIDES DERIVED FROM *p*-NITROBENZOYL-DL-ASPARAGIC ACID

BY

C. H. BUDEANU and VALERIU ŞUNEL

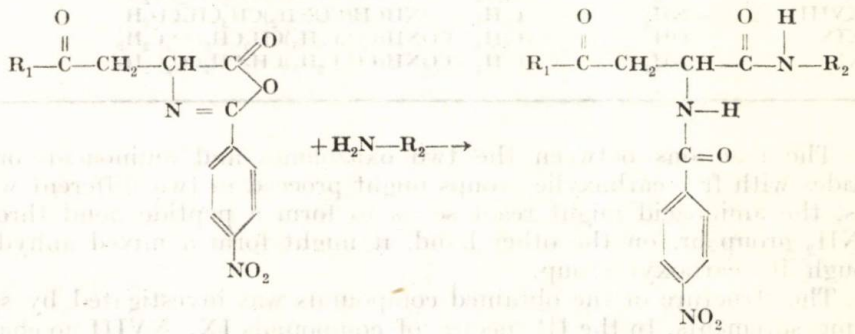
1. Introduction

The oxazolones may be considered as cyclic anhydrides of α-aminoacids. By activiting the carboxyl groups of N-acyl-α-aminoacids, Δ^2-oxazolones may be obtained by intramolecular acylation of the amide group [1]...[3]. Thus, 2,4-disubstituted oxazolone has been obtained [4]...[7] by treating with acetic anhydride N-*p*-nitro-benzoylasparagic acid, *p*-nitrobenzoyl-asparagine and some acyldipeptides derived from asparagic acid. By reacting some of these oxazolones with alcohols and amines new esters and amides have been obtained derived from the α-carboxyl group of the asparagic acid residue [4]...[12].

Other authors [13] studied the behaviour of some unsaturated oxazolones in the presence of mineral or organic acids, or their anhydrides.

2. Results and Discussion

Development of the oxazolone chemistry made available new synthetic routes to amino acids and peptides. In recent years the reactions between Δ^2-oxazolin-5-ones and aminoacid esters leading usually to the racemic esters of N-acyl-peptides [14], [15] have been studied.



Taking these reaction possibilities into account the authors made attemps to synthesise new simple peptides by ring opening reactions carried out on oxazolones derived from N-*p*-nitrobenzoyl-asparagic acid, and N-*p*-nitrobenzoyl-asparagic acid, in the presence of aminoacids or their esters.

The structures of these compounds are responsible for their increased reactivity toward nucleophilic reagents. In most cases the nucleophilic reagents attack at the C=O group, which results in N-acyl-aminoacid derivatives formation [6], [7], [12], by ring opening reactions. To obtain the desired products 2-(*p*-nitrophenyl)-4-(β-carboxymethyl)-5-oxazolone and 2-(*p*-nitrophenyl)-4-(β-aminomethyl)-5-oxazolonem synthesised as described in previous papers [4], [5], were treated with amino acid and dipeptide esters obtained as indicated in the literature [4], [11], [16]... ...[19]. A series of twenty new compounds have been synthesized containing three or four aminoacid residues, linked through amide groups (I... ...XX — Table 1).

Table 1
Sintesized compounds

No.	R_1	R_2
I	$-OH$	$-CH_2-COOC_2H_5$
II	$-NH_2$	$-CH_2-COOC_2H_5$
III	$-OH$	$-CH(CH_3)COOC_2H_5$
IV	$-NH_2$	$-CH(CH_3)COOC_2H_5$
V	$-OH$	$-CH(COOCH_3)CH_2COOCH_3$
VI	$-NH_2$	$-CH(COOCH_3)CH_2COOCH_3$
VII	$-OH$	$-CH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$
VIII	$-NH_2$	$-CH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$
IX	$-OH$	$-C_6H_4-CONHCH_2COOH$
X	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONHCH_2-COOH$
XI	$-OH$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$
XII	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$
XIII	$-OH$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CONH_2$
XIV	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CONH_2$
XV	$-OH$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$
XVI	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONHCH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$
XVII	$-OH$	$-C_6H_4-CONHCH(CONH_2)CH_2CH_2CO_2H$
XVIII	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONHCH(CONH_2)CH_2CH_2CO_2H$
XIX	$-OH$	$-C_6H_4-CONH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$
XX	$-NH_2$	$-C_6H_4-CONH(CO_2C_2H_5)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$

The reactions between the two oxazolones and aminoacids or dipeptides with free carboxylic groups might proceed in two different ways. Thus, the aminoacid might react so as to form a peptide bond through its NH_2 group or, on the other hand, it might form a mixed anhydride through its carboxyl group.

The structure of the obtained compounds was investigated by spectral measurements. In the IR spectra of compounds IX...XVIII no characteristic band of anhydride group can be found at 1 800 cm^{-1}. This observation suggests a reaction proceeding through the amine group.

The IR spectra of the peptides I...XX showed the amide I band (C=O) at 1 600...1 695 cm^{-1} and the amide II band in the 1 510...1 530 cm^{-1} range attributable to the NH parallel deformation vibration. Due

to the presence of nitro groups in their structure all the twenty peptide show two strong absorption bands due to the symmetric and asymmetric NO_2 stretching vibrations at 1340 and 1540...1 590 cm^{-1}, respectively.

The band in 1 710...1 745 cm^{-1} range is attributable to the C=O ester group, while those between 800...880 cm^{-1} are characteristic of *p*-disubstituted aromatic ring.

3. Experimental

The peptides reported in the present paper were obtained by refluxing equimolecular amounts of oxazolone and aminoacid derivatives in anhydrous dioxane for 1...2 hours. After removing dioxane under reduced pressure the remaining product was washed with ethyl acetate and then repeatedly with anhydrous ethyl and petroleum ethers.

The initially viscous mixture was then dispersed in solution as crystals. The crystalline product was separated by filtration and dried under low pressure, in an oven at 40°...50°C. The resulted solid products have definite melting points.

In Table 2 the structures of the obtained products are given as well as the yields and elemental analysis data.

Table 2

Structure Formula and Analytical Data of the Peptides Derived from p-Nitrobenzoyl-asparagic-acid

No.	Molecular structure	C[%]		H[%]		N[%]		m. p. °C	yield %
		calcd.	found	calcd.	found.	calcd.	found		
I	$C_{15}A_{17}N_3O_8$	49,04	49,13	4,36	4,26	11,44	11.76	160...161	60
II	$C_{15}H_{18}N_4O_7$	49,18	49,27	4,91	4,86	15,30	15,54	225...227	80
III	$C_{16}H_{19}N_3O_8$	50,39	50,28	4,98	5,06	11,02	11,16	177...878	65
IV	$C_{16}H_{20}N_4O_7$	50,52	50,78	5,26	5,44	14,72	14,86	170...172	62
V	$C_{17}H_{19}N_3O_{10}$	48,00	47,95	4,47	4,53	9,88	10,08	70...72	70
VI	$C_{17}H_{20}N_4O_9$	48,11	48,30	4,71	4,74	13,20	13,38	215...216	75
VII	$C_{19}H_{23}N_3O_{10}$	50,33	50,37	5,07	4,84	9,27	9,59	158	50
VIII	$C_{19}H_{24}N_4O_9$	50,44	50,40	5,31	4,95	12,39	12,67	140	55
IX	$C_{20}H_{18}N_4O_9$	52,41	52,75	3,93	4,17	12,22	12,48	88...90	60
X	$C_{20}H_{19}N_5O_8$	52,51	52,23	4,11	4,22	15,31	15,36	168...170	65
XI	$C_{22}H_{20}N_4O_{11}$	51,16	51,34	3,87	3,90	10,85	11,05	78...80	70
XII	$C_{22}H_{21}N_5O_{10}$	51,26	51,37	4,07	4,35	13,59	13,16	120...122	72
XIII	$C_{22}H_{21}N_5O_{10}$	52,26	51,68	4,07	4,35	13,59	13,17	118...120	60
XIV	$C_{22}H_{21}N_5O_9$	52,90	52,80	4,20	4,34	14,02	14,18	187...188	60
XV	$C_{23}H_{22}N_4O_{11}$	52,08	51,90	4,15	4,24	10,57	10,77	82...84	65
XVI	$C_{23}H_{23}N_5O_{10}$	52,17	52,29	4,34	4,42	13,23	13,41	126...128	70
XVII	$C_{23}H_{23}N_5O_{10}$	52,17	52,25	4,34	4,64	13,23	13,59	108...109	65
XVIII	$C_{23}H_{24}N_6O_9$	52,27	52,67	4,54	4,66	15,90	16,21	105...106	55
XIX	$C_{27}H_{30}N_4O_{11}$	55,29	55,80	5,12	5,30	9,55	9,73	86...88	65
XX	$C_{27}H_{31}N_5O_{10}$	55,38	55,35	5,30	5,47	11,96	12,58	128...130	75

4. Conclusions

New peptides derived from *p*-nitro-benzoyl-DL-asparagic acid have been synthesised by opening the rings of 2-(*p*-nitro-phenyl)-4-(β-carboxy-methyl)-5-oxazolone and 2-*p*-nitrophenyl-4-(β-aminomethyl)-5-oxazolone with aminoacid esters and dipeptides.

Most of bands appearing in the spectra of the synthesised peptides have been expained; the spectral measurements confirmed the molecular structures determined by chemical methods.

Received, February 6, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic Chemistry

REFERENCES

1. Goodman M., Mc. Gahren J. W., J. Amer. Chem. Soc., 87, 3 028 (1965).
2. Mc. Gahren J. W., Goodman M., Tetrahedron, 23, 2 017 (1967).
3. Goodman M., Levine L., J. Amer. Chem. Soc., 86, 2 918 (1964).
4. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 15, 67 (1969).
5. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 16, 87 (1970).
6. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 20, 59 (1974).
7. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 20, 199, (1974).
8. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 17, 207 (1971).
9. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, s. Ic, 18, 169 (1972).
10. Budeanu C. H., Șunel V., Iancu I., Dăneț D., Dăneț R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iași, 77, 817 (1973).
11. Budeanu C. H., Șunel V., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, 20, 207 (1974).
12. Druță I. D., Budeanu C. H., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, 19, 71 (1973).
13. Lupșa I., Bilegan C., Vanghelovici M., Rev. chim., Buc., 23, 660 (1972).
14. Heard A. L., Young T. G., J. Chem. Soc., 5 807 (1963).
15. Schnabel E., Liebigs Ann. Chem., *688*, 238 (1965).
16. Budeanu C. H., Druță I. D., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, 6, 1 069 (1960).
17. Budeanu C. H., Druță I. D., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, 8, 229 (1962).
18. Fischer E., Ber. dtsch. chem. Ges., 34, 436 (1901).
19. Fischer E., Koenigs F., Ber. dtsch. chem. Ges., 40, 2 058 (1907).

SINTEZE DE SUBSTANȚE ANTICANCEROASE

XIX. Sinteza unor noi di- și tri-peptide derivate de la acidul *p*-nitrobenzoil-DL-asparagic

(Rezumat)

În scopul obținerii de noi substanțe cu posibilă activitate biologică s-au sintetizat di- și tri-peptide derivate de la acidul *p*-nitrobenzoil-DL-asparagic prin deciclizarea 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-5-oxazolonei și a 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-5-oxazolonei sub acțiunea unor aminoacizi, esteri ai aminoacizilor și a unor dipeptide.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 1—2, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 678.76

STUDIES ON POLYETHYLENE COMPATIBILITY WITH OTHER POLYMERS (I)

BY

DOREL FELDMAN and MARIA GHIMPU

1. Introduction

The introduction of some polymers in Polyethylene, is made with the aim to modify some physico-mechanical properties, and in the same time to improve some technological properties, Polyethylenes being generally hard polymers.

The more frequent studies in this direction were carried out with Polyethylene — Polyisobutylene blends [1]...[3].

One important aspect which must be considered to the realization of polymers blends is their compatibility. Generally crystalline polymers (like Polyethylene) are not compatible with those amorphous polymers (e. g. Polyisobutylene).

However better properties of blends of these two polymers (both unpolar) plead for the existence of compatibility in systems of predominant amounts of Polyethylene.

Otherwise, an increasing number of papers are devoted in last time to the blends of Polyethylene with elastomers [4], Polyolefins with thermoplastics [5]...[11] and even to those obtained exclusively from Polyolefins [12]...[14].

R. B. Seymour and coworkers [13] blended high density Polyethylene with Polypropylene to improve some characteristics of the last one, i. e. regarding its low temperature behaviour, its processing, and impact, and to modify its glass transition temperature.

In this paper some experimental data regarding Polyethylene—EPDM terpolymer blends are presented,

2. Experimental

Polymers used were :

1°. High pressure Polyethylene type 322 (made in Romania) with following characteristics : a) melting point, 108°C ; b) density (at 23°C), 0.921 g/cm^3 ; c) melt flow index, 2 ± 0.4 g/10 min.

2°. EPDM terpolymer „Keltan 520" (D.S.M. — Holland) with following characteristics : a) Mooney viscosity, 50 ; b) density, 0.87 g/cm^3 ; c) antioxidant content, 0.3%, d) without naphtenic oil.

The blends of Polyethylene and elastomer (in amount of 2.5...20%) were realized on a labor-roll (Berstorff) ; partially they were transformed in plates, and partially pelleted and processed in films.

The blend with 7.5% elastomer was obtained also by homogenization in a Banbury labor-mixer.

In view to obtain some data on the compatibility of these two polymers and also on the influence of the elastomer present in Polyethylene on its properties the following methods were used :

a) Differential thermal analysis (DTA).

b) Thermogravimetric analysis (TGA).

c) Physico-mechanical testings.

DTA and TGA diagrams were obtained with a Paulik-Paulik MOM (Hungaria) derivatograph. DTA method was used because it is enough rapid and it permits to establish the compatibility of polymers, after the shape of the obtained curves [15].

Compatible blends present diagrams characterised by a single transition region. In the case of some incompatible compounds, if transition temperatures are far off enough and polymers in detectable amounts, DTA can be used for qualitative purposes. By this way Polyethylene blends were studied [16], [17] and also Polyamides blends [18], [19], Polyethylene with isotactic Polypropylene blends [20], [21], etc.

Recording of DTA diagrams of Polyethylene and its blends with EPDM, was made in following conditions : a) quantity of substance, 100 mg ; b) recording time, 50 min ; c) heating speed, 5.1°C/min.

3. Results and Discussion

Thermograms of blends have one single endothermic peak which corresponds to melting region, fact which proves that the system is homogenous and characterised by a proper melting point.

As it results from Figs. 1 and 2 the shape of the plot of the blend with 10% EPDM (Fig. 2) is similar to those of pure Polyethylene (Fig. 1). With the increase of the elastomer amount in blend, increases also the melting temperature according to following data :

Polyethylene with 2.5% EPDM	108°C,
Polyethylene with 5% EPDM	110°C,
Polyethylene with 7.5% EPDM	111°C,
Polyethylene with 10% EPDM	112°C,
Polyethylene with 20% EPDM	114,5°C.

DTG curves of blends, established over 300°C, are similar to those of Polyethylene and present two peaks (Figs. 3 and 4), reflecting the fact that decomposition process has two steps, namely : a) thermooxidation degradation ; b) thermic degradation which involves the break of chemical bonds.

Thermooxidation process is confirmed by an exothermic maximum on DTG curve which represents losses in weight and by TG curve which has an unexpected decrease.

Thermic degradation involving the break of chemical bonds is reflected by DTA curve which has an endothermic peak, by DTG curve

which has a peak corresponding to weight losses, and also by TG curve which has an unexpected decrease. This endothermic process has a smaller rate than the thermo-oxidation one, fact which results from the more broad temperature range in which it is produced.

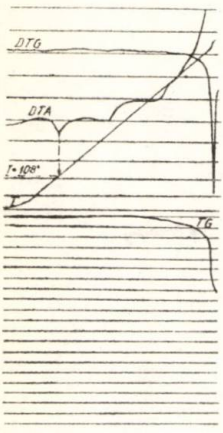


Fig. 1. — DTA, DTG and TG curves of high pressure Polyethylene.

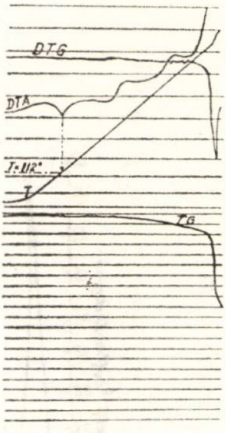


Fig. 2. — DTA, DTG and TG curves of the blend with 10% EPDM.

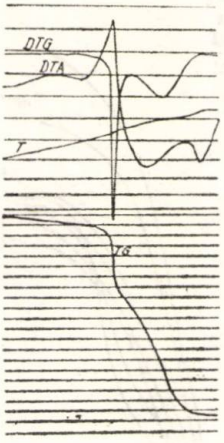


Fig. 3. — Thermograms of Polyethylene established over 300°C.

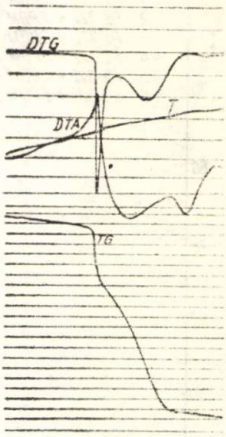


Fig. 4. — Thermograms of the blend with 10% EPDM es tablished over 300°C

The obtained experimental data show that the losses in weight of the blends in the case of thermooxidation process are smaller than those of the individual polymers (Polyethylene or EPDM).

The thermal stability of the blends, with a Linseis (West Germany) device was studied, samples being heated in air with a constant rate of 10°C/min.

As we can see from Fig. 5, the thermal stability of the blends is superior to those of the individual polymers.

TGA may be used also to establish some significant values necessary to determine the activation energy of the decomposition, of the preexponential factor and of the reaction order.

The activation energy was calculated using Freeman-Carroll method [20]. In Fig. 6 is presented the variation with the blends compositions of the descomposition activation energy (curve *1*) and of the thermo-oxidative destruction (curve *2*). From this figure it appears that the highest value of the activation energy for both steps of the decomposition corresponds to the blend with 2.5% EPDM. This fact pleads in favour of a superior thermal stability of the blend, fact confirmed also by data from Fig. 7, from which one can observe that this blend decomposes at a higher temperature.

From Fig. 6 it results also the fact that the blend homogenized with the Banbury mixer is characterized by a higher energy of de-

composition in comparison with the same blend made on roll. This fact proves a better homogeneity and the possibility to make some products with superior characteristics.

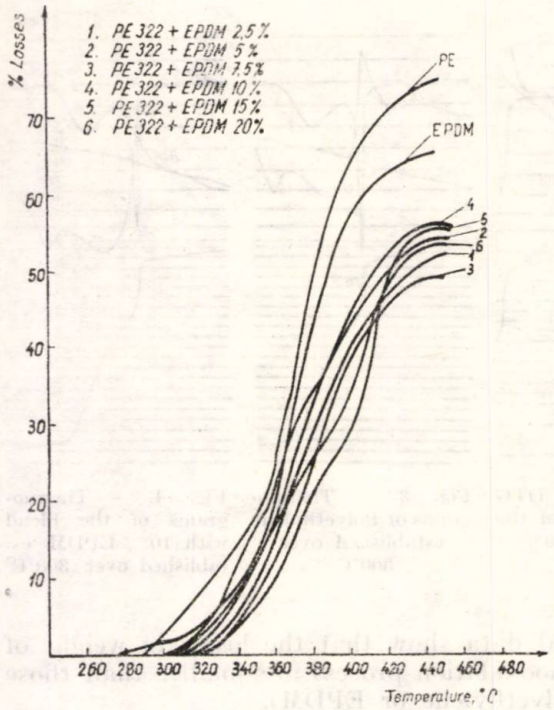


Fig. 5. — Variation of weight losses of Polyethylene and its blends with EPDM, depending on temperature.

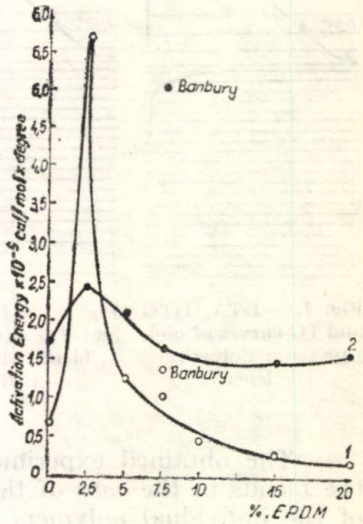


Fig. 6. — Variation of the decomposition activation energy (*1*) and of the thermo-oxidative destruction activation energy (*2*) of the blends depending on EPDM amount.

The tensile strength and the elongation at break (Fig. 8) were determined using plated samples of blends.

As it arises from Fig. 8, the tensile strength of the blends decreases with the amount of EPDM; at an amount of 20% elastomer this decrease is not smaller than the inferior limit at break of Polyethylene which is 89 kgf/cm^2. Increasing the quantity of elastomer in blend, increases also the elongation at break.

Experimental data show also that with the increase of the rubber amount increases the crack resistance and decreases the impact and the fracture resistence of plates.

Regarding the characteristics of the films obtained from Polyethylene — EPDM blends, it was remarked only the fact that increasing the elastomer amount, increases also their opacity.

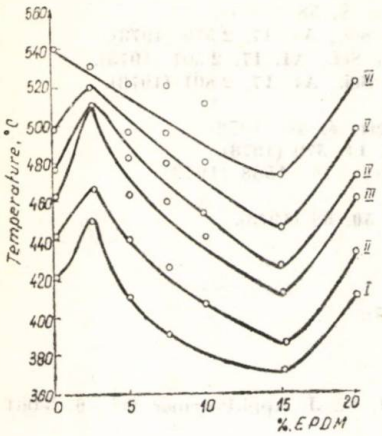


Fig. 7. — Variation of the characteristic temperatures depending on EPDM amount in blends: *I* — the temperature at which begins the thermo-oxidative destruction; *II* — the temperature at which destruction has the maximum rate; *III* — the temperature at which thermo-oxidative destruction stops; *IV* — the temperature at which begins the decomposition; *V* — the temperature at which decomposition has the maximum rate; *VI* — the final temperature of the thermal decomposition.

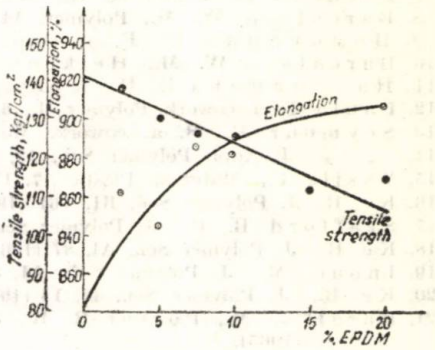


Fig. 8. — Variation of the tensile strength and of the elongation at break depending on EPDM amounts in blends.

4. Conclusions

Experimental data obtained permits the following conclusions:

1. The existence of unique fusion temperatures on DTA curves may be considered as an indication of the compatibility between Polyethylene and EPDM terpolymer in the limits of the ratios used in this paper (0...20% EPDM).

2. Polyethylene — EPDM blends are characterized by a thermal stability superior to those of the individual polymers.

3. Increasing the amount of the elastomer in blends, one can improve some physico-mechanical indices, e. g. the elongation at break and the resistence to fracture.

Received, February 4, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Natural and
Synthetic Macromolecules Technology

REFERENCES

1. Манзел Н. С., Василиев О. Б., Пласт. массы, *3*, 50 (1967).
2. Маршанов М. А. и сотр., Пласт. массы, ***10***, 6 (1965).
3. * * * Rubber and Plast. Age, **38**, 707 (**1957**).

4. Сибириакова Н. А. и сотр., Пластмассы, *8*, 58 (1974).
5. Robertson R. E., Paul D. R., J. Polymer Sci., **A1, 17, 2 579 (1973).**
6. Locke C. E., Paul D. R., J. Appl. Polymer Sci., **A1, 17, 2 597 (1973).**
7. Locke C. E., Paul D. R., J. Appl. Polymer Sci., **A1, 17, 2 801 (1973).**
8. Barentsen W. M., Polymer, **14, 579 (1973).**
9. Помоулина И. Г. и сотр., Пласт. массы, *4*, 46 (1972).
10. Barentsen W. M., Heikens D., Polymer, **14, 579 (1973).**
11. Налуманова Е. И. и сотр. Хим. Технол., *16*, 1568 (1973).
12. Paula T. a. cowork, Polymer, J., **6, 94 (1974).**
13. Seymour R. B. a. cowork., Modern Plastics, **50, 98 (1973).**
14. * * * J. Appl. Polymer Sci., **15, 1 139 (1971).**
15. Vasile C., Materiale Plastice, **7, 179 (1970).**
16. Ke B., J. Polymer Sci., **B1, 167 (1963).**
17. Stafford B. B., J. Polymer Sci., **9, 729 (1965).**
18. Ke B., J. Polymer Sci., **A1, 87 (1961).**
19. Inoue M., J. Polymer Sci., **A1, 3 427 (1963).**
20. Ke B., J. Polymer Sci., **42, 15 (1960).**
21. Barall E. M., Porter R. B., Johnson J. F., J. Appl.Polymer Sci., **9, 3 061 (1965).**

STUDII PRIVIND COMPATIBILITATEA POLIETILENEI CU ALȚI POLIMERI (I)

(Rezumat)

Folosind analiza termică diferențială și cea gravimetrică, s-a studiat compatibilitatea dintre polietilena de presiune ridicată și terpolimerul EPDM.

Mărind cantitatea de terpolimer EPDM în amestecurile cu polietilenă, este posibil să se îmbunătățească unele proprietăți fizico-mecanice ale acesteia, ca de exemplu, alungirea la rupere și rezistența la formarea fracturilor.

1976 JUN 2 2

40822

1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXI (XXV)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1975

OR SZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXI (XXV)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1975

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4 1975

Secția II

CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

Pag.

I. SÎRGHIE și SIMON FIȘEL, Cinetica extracției de schimb a fierului cu acetilacetonat de aluminiu (rom., rez. engl.) 7

C. BELDIE, Conductibilitatea soluțiilor de polielectroliți (engl., rez. rom.) . . 13

N. AELENEI și GH. IONESCU, Analiza datelor experimentale de presiune osmotică (rom., rez. engl.) 21

N. CIUREANU și T. GOLGOȚIU, Depunerea catodică a aliajelor fero-nichel în cîmp electromagnetic (rom., rez. franc.) 29

ȘT. IVĂȘCANU și OV. GEORGESCU, Comportarea la coroziune a unor aliaje feroase în acizii organici maleic și fumaric (germ., rez. rom.) 33

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM și I. LAZĂR, Utilizarea bilanțurilor teoretice și reale pentru controlul procesului de carbonatare din industria sodei amoniacale (engl., rez. rom.) 39

I. BALASANIAN și I. GRIGORIU, Stoichiometria procesului de separare prin absorbție a trioxidului de sulf (II) (rom., rez. franc.) 47

M. PETROVANU și MAI VAN TRI, Piridaziniu-ilide (V) (franc., rez. rom.) 53

AL. CAȘCAVAL și I. ZUGRĂVESCU, Sulfoniu-ilide stabilizate cu gruparea benzoil și substituite în poziția cu fenil (engl., rez. rom.,) 63

T. LIXANDRU, L. TĂTARU, I. MAZILU și I. COCÎRLĂ, Influența substituenților $-CH_3$ și $-NO_2$ asupra polimerizării α-clor-β-formilstirenului (rusă, rez. rom.) 69

A. LIGA și I. NEGULESCU, Studiul matematic al distribuțiilor homo- și heterolegăturilor în terpolimeri — un nou concept (engl., rez. rom.) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXI (XXV), Fasc. 3—4 1975

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

Pp.

I. SÎRGHIE and SIMON FIŞEL, Exchange Extraction Kinetics of Iron with Aluminium Acetylacetonate (Romanian, English summary). 7

CAMELIA BELDIE, Conductance of the Polyelectrolite Solutions (English, Romanian summary) 13

N. AELENEI and GH. IONESCU, Experimental Data Analysis of Osmotic Pressure (Romanian, English summary) 21

N. CIUREANU et T. GOLGOŢIU, Dépôt cathodique des alliages ferro-nickel en champ électromagnétique (Romanian, French summary) 29

ŞT. IVĂŞCANU und OV. GEORGESCU, Beiträge zum Studium des Korrosionsverhaltens einiger Eisenlegierungen in Maleinsäure- und Fumarsäurelösungen (German, Romanian summary) 33

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM and I. LAZĂR, Utilization of the Theoretical and Real Balances for the Carbonating Process Control in the Ammonia Soda Ash Manufacture (English, Romanian summary) 39

I. BALASANIAN et I. GRIGORIU, La stoéchiométrie du processus de séparation par absorbtion de SO_3 (II) (Romanian, French summary) . . . 47

M. PETROVANU et MAI VAN TRI, Pyradizinium-ylures (V) (French, Romanian summary) 53

AL. CAŞCAVAL and I. ZUGRĂVESCU, Stable α-Phenyl Substituted Sulfonium Phenacylids (English, Romanian summary) 63

T. LIXANDRU, L. TĂTARU, I. MAZILU et I. COCÎRLĂ, L'influence des substituants $-CH_3$ et $-NO_2$ sur la polymérisation du α-chlore-β-formylstyrène (Russian, Romanian summary) 69

A. LIGA and I. NEGULESCU, Mathematical Treatment of Homo- and Heterobonds Distribution in Terpolymers—a Revised Concept (English, Romanian summary) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXI (XXV), Вып. 3—4 1975

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. СЫРГИЕ и С. ФИШЕЛ, Кинетика обменной экстракций железа ацетилацетонатом алюминия (рум., рез. англ.) 7

К. БЕЛДЬЕ, Злектрическая проводимостъ полиэлектролитных растворов (англ., рез. рум.) 13

Н. АЕЛЕНЕЙ и Г. ИОНЕСКУ, Анализ данных по осмотической давлении (рум., рез. англ.) 21

Н. ЧЮРЯНУ и Т. ГОЛГОЦИУ, Электролитическая выделения Fe-Ni сплавы (рум., рез. франц.) 29

ШТ. ИВЭШКАНУ и ОВ. ДЖЕОРДЖЕСКУ, Поведение к злектрохимическую коррозию некоторых ферросплавов в органических кислотах — малейоновая и фумаровая (нем., рез. рум.). 33

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ и М. ЛАЗЭР, Использование теоретических и реальных балансов в целях управления карбонизационным процессом при производстве аммиачкой кальцинированной соды (англ., рез. рум.). 39

И. БАЛАСАНЯН и И. ГРИГОРИУ, Стехиометрия процесса разделения при абсорбции трехокиси серы (II) (рум., рез. франц.) 47

М. ПЕТРОВАНУ и МАЙ ВАН ЧИ, Пиридазиниевые илиды (V) (франц., рез. рум.). 53

АЛ. КАШКАВАЛ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Устойчивые α-фенил замещенные сульфоний-фенацилиды (англ., рез. рум). 63

Т. ЛИКСАНДРУ, Л. ТЭТАРУ, И. МАЗИЛУ и И. КОКЫРЛЭ, Влияние заместителей $—CH_3$ и $—NO_2$ на полимеризацию α-хлор-β-формил-стирола (русск., рез. рум.) 69

А. ЛИГА и И. НЕГУЛЕСКУ, Математическое решение гомо- и гетеросвязей в третичных сополимерах — новый взгляд (англ., рез. рум.) 75

Autorii lucrărilor inserate în prezentul volum dedică aceste articole acad. Cristofor Simionescu, cu prilejul împlinirii a 55 de ani, în semn de omagiu și prețuire a rodnicei și prodigioasei sale activități.

The authors of the papers published in this volume have dedicated their articles to Acad. Cristofor Simionescu, on his 55th birthday, as an honour and testimony to his fruitful and prodigious activity.

Авторы трудов, настоящего том, посвящают свои статьи академику Кристофору Симионеску к 55-летя со дня рождения в знак глубокого уважения и полного признания его продотворной и обширной деятельности.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 542.61; 546.72; 669.713.1

CINETICA EXTRACȚIEI DE SCHIMB A FIERULUI CU ACETILACETONAT DE ALUMINIU

DE

I. SÂRGHIE și SIMON FIȘEI

1. Introducere

Extracția prin reacții de schimb s-a folosit cu succes în scopul concentrării elementelor urmă și purificării soluțiilor [1], [2]. În acest proces, agentul de extracție, care se găsește în faza organică sub forma unui chelat metalic puțin stabil, participă la o reacție de schimb cu un element din faza apoasă capabil să formeze cu reactivul un chelat mai stabil.

S-au elaborat diferite metode de extracție prin reacții de schimb cu reactivi din clasa ditiocarbamaților [3]...[5], ditizonei [6]...[8], acizilor grași [9], [10] și dialchilfosforici [11]... ...[13]. Deși echilibrul extracției de schimb, în general, se stabilește repede, totuși în anumite condiții experimentale reacțiile de schimb între dietilditiocarbamați au o viteză redusă. Cinetica acestor procese lente a fost insuficient studiată [3], [14], [15].

Literatura de specialitate conține puține date privind extracția de schimb a β-dicetonaților. A l y [16] utilizează acetilacetonații de magneziu și de zinc pentru determinarea ionului feric. Datele obținute de A l y conduc la concluzia că în mediul acid în care are loc reacția, acetilacetonații se descompun parțial, cu eliberare de acetilacetonă, care cu fierul formează un chelat mai stabil decît compușii corespunzători cu zinc și magneziu. Extracția se realizează repede și, probabil, componenții reacției nu participă la un schimb.

Deoarece cinetica proceselor de schimb poate contribui la cunoașterea mecanismului extracției, am cercetat reacția de schimb între ionul feric și β-dicetonați, care decurge lent. Componenții reacției de schimb și pH-ul fazei apoase au fost astfel alese încît să se evite descompunerea, iar stabilitatea diferită a chelaților să permită schimbul.

Într-o lucrare anterioară s-a cercetat reacția de schimb între ionul feric și acetilacetonatul de beriliu [17] iar în lucrarea de față, reacția de schimb între ionul feric și acetilacetonatul de aluminiu.

2. Partea experimentală

Acetilacetonatul de aluminiu a fost preparat după metoda descrisă de L o d z i n s k a și R o z p o l o c h [18]. Produsul galben cristalin se filtrează și se spală cu benzen la 50°C. Chelatul obținut se usucă în etuvă la 80°C pînă la greutate constantă. Pentru a verifica puritatea chelatului s-a cîntărit o probă de substanță, s-a descompus cu acid sulfuric și apă oxigenată iar în soluția obținută s-a determinat gravimetric aluminiul. Con-

ținutul procentual al aluminiului în chelat. determinat experimental, a fost găsit 8,40, comparabil cu cel calculat (8,32).

Pentru extracție s-au folosit volume egale de soluții de acetilacetonat de aluminiu în tetraclorură de carbon și soluții de perclorat feric (proaspăt preparate) cu pH-ul menținut constant cu tampon acid acetic — acetat de sodiu. Experimentele au fost realizate la o viteză de agitare egală cu 70 rot/min [19], deoarece în domeniul 40...90 rot/min procesul este independent de viteza de agitare. Probele pentru analiză au fost extrase din faza apoasă. Aluminiul a fost determinat complexonometric [20] iar fierul a fost determinat complexonometric [20], [21] și spectrofotometric [22].

3. Rezultate și discuții

Datele experimentale arată că timpul necesar pentru atingerea echilibrului de extracție a fierului cu acetilacetonă este scurt, fapt care nu permite efectuarea unui studiu cinetic. De asemenea se constată că extracția fierului în prezența unei cantități mari de aluminiu în faza apoasă cu acetilacetonă în tetraclorură de carbon ($2{,}0.10^{-2}$ moli/l) are loc repede (în mai puțin de 3 min). Dacă însă în loc de acetilacetonă se utilizează acetilacetonat de aluminiu în tetraclorură de carbon ($2{,}0.10^{-2}$ moli/l în acetilacetonă), în aceleași condiții experimentale, extracția fierului este lentă.

Reacția de schimb între ionul feric și acetilacetonatul de aluminiu este caracterizată de echilibrul:

$$(1) \qquad Fe^{3+} + AlR_3 \rightleftarrows FeR_3 + Al^{3+}.$$

În condiții experimentale corect alese are loc numai procesul de schimb și cantitatea de aluminiu ce trece în faza apoasă, ca urmare a echilibrului (1), trebuie să fie echivalentă cu cantitatea de fier ce trece în faza organică. Experimental se constată o trecere lentă a aluminiului din faza organică în faza apoasă ce conține numai soluția tampon acid acetic — acetat de sodiu de un anumit pH. Viteza de repartiție a acetilacetonatului de aluminiu între tetraclorură de carbon și soluția tampon este influențată de pH-ul soluției tampon și de temperatură. Pentru a studia influența pH-ului soluției tampon asupra repartiției acetilacetonatului de aluminiu s-au amestecat volume egale de soluții de acetilacetonat de aluminiu în tetraclorură de carbon ($6{,}67.10^{-3}$ moli/l) cu soluții tampon de diverse pH-uri. După 45 min de agitare (70 rot/min) la temperatura de 25°C s-a analizat complexonometric cantitatea de aluminiu conținută în faza apoasă. Rezultatele experimentale, prezentate în fig. 1, dovedesc creșterea coeficientului de repartiție al acetilacetonatului de aluminiu odată cu creșterea pH-ului.

S-a efectuat următoarea experiență care dovedește că extracția fierului cu acetilacetonat de aluminiu se realizează printr-o reacție de schimb. Fazei apoase obținute în urma echilibrării soluției organice de acetilacetonat de aluminiu cu soluție tampon de un anumit pH i s-a adăugat o soluție de ioni ferici (de același pH) și un volum egal de tetraclorură de carbon. La agitarea fazelor se constată formarea și extracția lentă a acetilacetonatului feric.

Echilibrul de repartiție al acetilacetonatului de aluminiu depinde de valoarea pH-ului soluției apoase precum și de temperatură (fig. 2).

Viteza de extracție a fierului, utilizînd ca reactiv acetilacetonatul de aluminiu, depinde de asemenea de pH-ul fazei apoase, de temperatură și de concentrația reactivului (fig. 3...5). Din graficele prezentate rezultă că timpul necesar pentru atingerea echilibrului este cu atît mai mic cu cît pH-ul fazei apoase este mai mare și cu cît temperatura este mai ridicată.

O altă problemă care se pune este aceea a stabilirii ordinului de reacție și a mecanismului ce caracterizează cinetica extracției fierului cu acetilacetonat de aluminiu. Ordinul de reacție a fost găsit egal cu unitatea, din

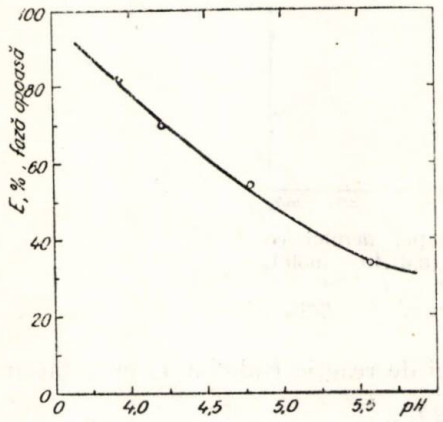


Fig. 1. — Dependența repartiției acetilacetonatului de aluminiu în tetraclorură de carbon de pH-ul fazei apoase.

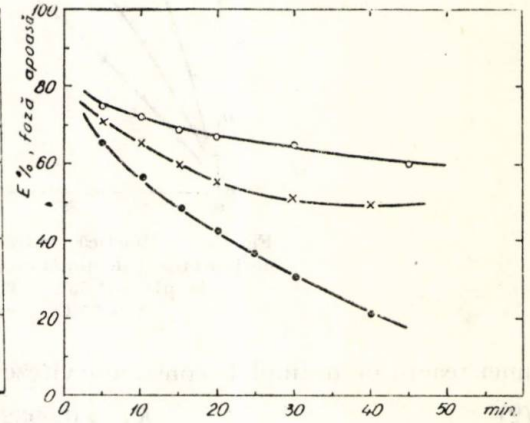


Fig. 2. — Repartiția acetilacetonatului de aluminiu ($6{,}67.10^{-3}$ moli/l) în funcție de timp, la pH=4,20 : − ● −, t=5°C; −×−, t =15°C; −o−, t = 25°C.

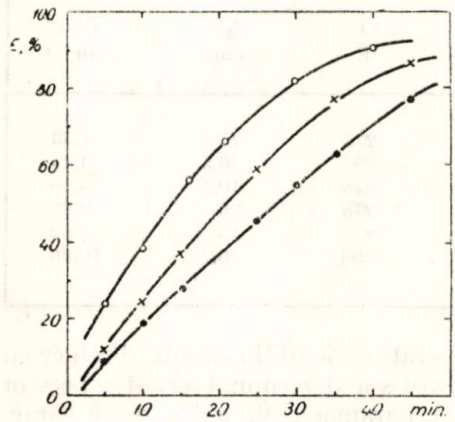


Fig. 3. — Cinetica extracției fierului cu acetilacetonat de aluminiu ($6{,}67.10^{-3}$ moli/l) la 15°C : − ● −, pH = 3,60 ; −×−, pH = = 4,00 ; −o− pH = 4,53.

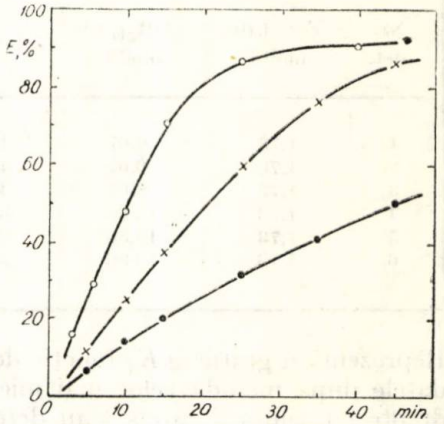


Fig. 4. — Cinetica extracției fierului cu acetilacetonat de aluminiu ($6{,}67.10^{-3}$ moli/l) la pH = 4,00 : − ● −, t = 5°C ; −×−, t = 15°C ; −o−, t = 25°C.

reprezentarea grafică a raportului lg $\{[Fe] = /[Fe]_t\}$ în funcţie de timp, cînd se obţin drepte ce trec prin originea axelor de coordonate. Determinînd grafic timpul necesar pentru o extracţie de 50% se calculează, în cazul

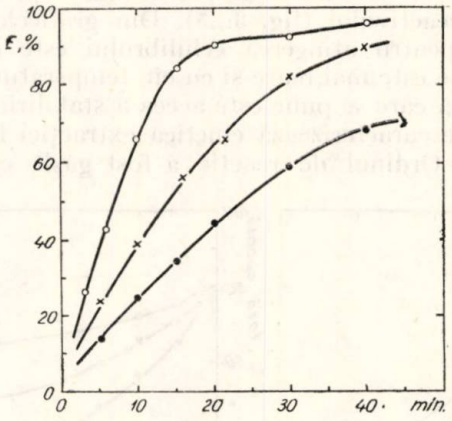


Fig. 5. — Cinetica extracţiei fierului cu acetilacetonat de aluminiu ($6{,}67.10^{-3}$ moli/l) la pH = 4,53 ; − ● −, $t = 5°C$; −×−, $t = 15°C$; −o−, $t = 25°C$.

unei reacţii de ordinul 1, constanta vitezei de reacţie (tabelul 1) cu relaţia:

(2) $$K_1 = 0{,}6932/t_{0,5}.$$

Tabelul 1

Datele cinetice la extracţia Fe(III) cu acetilacetonat de aluminiu (AlR_3)

Nr. det.	$[Fe^{3+}].10^3$ moli/l	$[AlR_3]_0.10^3$ moli/l	pH	T °K	$t_{0,5}$ min	$K_1.10^2$ min^{-1}
1	1,73	6,67	4,00	278	45	1,53
2	1,73	6,67	4,00	288	20,5	3,38
3	1,73	6,67	4,00	298	10,5	6,60
4	1,73	13,36	3,80	278	26	2,67
5	1,73	13,36	3,80	288	15	4,62
6	1,73	13,36	3,80	298	6,5	10,66

Reprezentînd grafic lg K_1 funcţie de temperatură se obţin drepte. Prelucrînd datele după metoda celor mai mici pătrate s-a determinat ecuaţia acestor drepte cu ajutorul căreia s-au determinat parametrii de activare ce caracterizează extracţia de schimb a fierului cu acetilacetonat de aluminiu. Astfel, la pH = 4.00 parametrii de activare se obţin din ecuaţia :

(3) $$\lg K_1 = 7{,}999 - 2{,}729.10^3\, T^{-1}.$$

Parametrii de activare sînt prezentaţi în tabelul 2.

Tabelul 2

Parametrii de activare ai extracţiei de schimb a Fe(III) cu acetilacetonat de aluminiu, la pH = 4,00

T °K	$-\lg K_1$	ΔH^0 kcal/mol	ΔG^0 kcal/mol	ΔS^0 u. e.
278	1,825	12,48	2,32	36,53
288	1,470		1,94	36,61
298	1,171		1,59	36,52
308	0,870		1,22	36,54

Reprezentînd grafic logaritmul coeficientului de repartiţie al acetilacetonatului de aluminiu funcţie de timp se obţin drepte cu pante negative, ceea ce dovedeşte că reacţia corespunde unui ordin de reacţie egal cu unu. Variaţia constantei de viteză, a repartiţiei acetilacetonatului de aluminiu ($1{,}34.10^{-2}$ moli/l) între tetraclorură de carbon şi faza apoasă (pH = 4,03), funcţie de temperatură, este descrisă de ecuaţia :

$$\lg K_1 = 8{,}127 - 2{,}860.10^3 T^{-1}. \quad (4)$$

Parametrii de activare, calculaţi cu ajutorul relaţiei (4), sînt redaţi în tabelul 3.

Tabelul 3

Parametrii de activare ai repartiţiei acetilacetonatului de aluminiu între tetraclorură de carbon şi soluţie tampon avînd pH = 4,03

T °C	$-\lg K_1$	ΔH^0 kcal/mol	ΔG^0 kcal/mol	ΔS^0 u. e.
278	2,157	13,06	2,74	37,13
288	1,786		2,35	37,19
298	1,472		2,01	37,14
308	1,158		1,63	37,14

Experimentele descrise mai sus au arătat că în procesul extracţiei fierului cu acetilacetonat de aluminiu au loc concomitent două procese lente : un proces de repartiţie al acetilacetonatului de aluminiu şi unul de schimb dintre ionul feric şi anionul acetilacetonat provenit din disocierea reactivului.

Teoretic procesul schimbului este posibil deoarece constanta de extracţie a fierului cu acetilacetonă în benzen ($K_{Fe} = 4{,}08.10^{-2}$) este mai mare decît constanta de extracţie a aluminiului în aceleaşi condiţii ($K_{Al} = 3{,}31 \times \times 10^{-7}$) [23]. De asemenea stabilitatea acetilacetonatului feric ($pK_n = 26{,}2$) este mai mare decît cea a acetilacetonatului de aluminiu ($pK_n = 22{,}3$) [24].

Mecanismul procesului de schimb dintre ionul feric și acetilacetonatul de aluminiu este determinat de echilibrele:

$$AlR_{3(o)} \overset{lent}{\rightleftharpoons} AlR_3, \tag{5}$$

$$AlR_3 + Fe^{3+} \overset{lent}{\rightleftharpoons} FeR_3 + Al^{3+}, \tag{6}$$

$$FeR_3 \overset{rapid}{\rightleftharpoons} FeR_{3(o)}. \tag{7}$$

Este probabil ca echilibrul de formare al acetilacetonatului feric să influențeze echilibrul de disociere și repartiție a acetilacetonatului de aluminiu, astfel încît procesul de extracție să fie determinat de două echilibre lente.

Primită la 18 martie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică și analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Спиваков В. Я., Золотов Ю. А., ЖАХ, **23**, 1124 (1968).
2. Спиваков В. Я., Золотов Ю. А., ЖАХ, **25**, 616 (1970).
3. Eckert G., Z. Analyt. Chem., **155**, 23 (1957).
4. Eckert G., Z. analyt. Chem., **148**, 14 (1955).
5. Wickbold R., Z. analyt. Chem., **152**, 259 (1956).
6. Minozewski J., Maleszewska H., Chem. Analit. (Warszawa), **3**, 655 (1958).
7. Obrusnik I., Adamek A., Talanta, **15**, 433 (1968).
8. Yokoyama J., Mabuchi H., Shoji H. Saito N., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 352 (1963).
9. Гидин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Е. Ф., Бугаева А. В., ЖНХ, **6**, 2797 (1961).
10. Креймер С. Е., Михаилова П. М., Стогова А. В., Ломехов А. С., ЖАХ, **19**, 1117 (1964).
11. Handley T. H., Analyt. Chem., **37**, 311 (1965).
12. Forster N. A., Brazenall M. P., Bridge J., Analyst, **86**, 407 (1961).
13. Бусев А. И., Борзенкова Н. П., Зав. лаб., **27**, 13(1961).
14. Спиваков Б. Я., Золотов Я. А., ЖАХ, **24**, 1773 (1969).
15. Креймер С. Е., Ломехов А. С., ЖАХ, **18**, 567 (1963).
16. Aly M. M., Analyt. Chim. Acta, **58**, 467 (1972).
17. Sârghie I., Fișel S., Rev. Roumaine Chim., (sub tipar).
18. Lodzinska A., Rozpoloch A., Rocziki Chem., **44**, 1 363 (1970).
19. Sârghie I., Fișel S., Chimie analitică (București), **2**, 113 (1972).
20. Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă*. EDP, Buc., 1969, 639.
21. Pribil R., *Complexonii în chimia analitică*, (trad. din l. cehă). Ed. Tehn., Buc., 1961, 323.
22. Koch O. G., Koch-Dedic G. A., *Handbuch der Spuranalyse*. Springer-Verlag, Berlin, 1964, 544.
23. Stary J., *Solvent Extraction of Metal Chelates*. Pergamon Oxford, 1964, 196.
24 Jazimirski K. B., Wassiljew W. P., *Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen*, (trad. din l. rusă). VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963, 143.

EXCHANGE EXTRACTION KINETICS OF IRON WITH ALUMINIUM ACETYLACETONATE

(Summary)

The conditions of the exchange extraction of iron with aluminium acetylacetonate in carbon tetrachloride have been studied. The rate of the exchange extraction depends on the pH of the aqueous phase, the concentration of iron and of aluminium and the temperature. The order of the reaction, the constant of the reaction rate and the thermodynamic data of the process have been calculated.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 541.133

CONDUCTANCE OF THE POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

BY

CAMELIA BELDIE

1. Introduction

The electric properties of the polyelectrolyte solutions (the conductance, the dielectric constant, etc.) have theoretical and practical importance for the behaviour characterisation of the polyelectrolyte solutions.

A general theory, capable to explain in their totality the polyelectrolyte behaviour in the aqueous solutions, does not develop owing to the phenomenon intricate, which takes place in such solutions.

The phenomena are intricate because a such substance possesses properties characteristic to the macromolecular compounds on the one hand, and the electrolyte one, on the other hand (electric charges).

At the same time it is equally certain that significant differences must appear, because the creation of electrostatic charges on a polymer molecule will produce a quite different potential of that which obtains in solutions of the ordinary electrolytes.

A polyelectrolyte will present a different charge density distribution from that of an ordinary electrolyte, an element of volume will always contain equal numbers of positive and negative ions, which in a polyelectrolyte solution, if we assume a chain anion, the test element of volume will contain only cations most of the time and then when it encounters a chain ion, will exhibit a high negative charge density.

Knowing the properties of the synthetic polyelectrolyte solutions we may hope to gain an insight into the structure of the unknown natural polyelectrolyte compounds.

The polyelectrolyte behaviour will be influenced by the polyelectrolyte nature (ionophoric or ionogenic), molecular weight, solvent type, concentration, viscosity and temperature.

Because the matter is quite intricate, a lot of experimental measurements are required, in order to compare different theories, their validity and application field.

Taking into account the above mentioned, the present paper deals with the study of the polyacrylic (PAA) and polymethacrylic (PMA) acids in the aqueous solutions. The influence of molecular weight, the aqueous solution concentration (0.01339...0.1812 mol monomer/l), and temperature (20°...50°C) were studied.

2. Experimental Results and Discussion

The polyelectrolyte samples, PAA (M_w = 150,000; 300,000 and 450,000), and PMA ($\overline{M}_w$ = 150,000 and 300,000), were carried out by the monomer polymerization, in solution.

The aqueous solution conductance was measured with a conductometer type OK-102, thermostated with a temperature variation of ± 0.05°C.

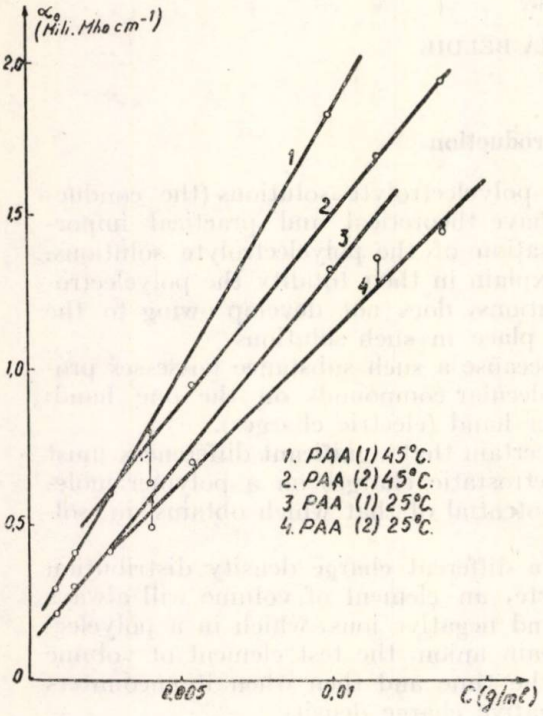


Fig. 1. — Specific conductivity dependence of the PAA (*1*) and PAA (*2*) vs. concentration at 25° and 45°C.

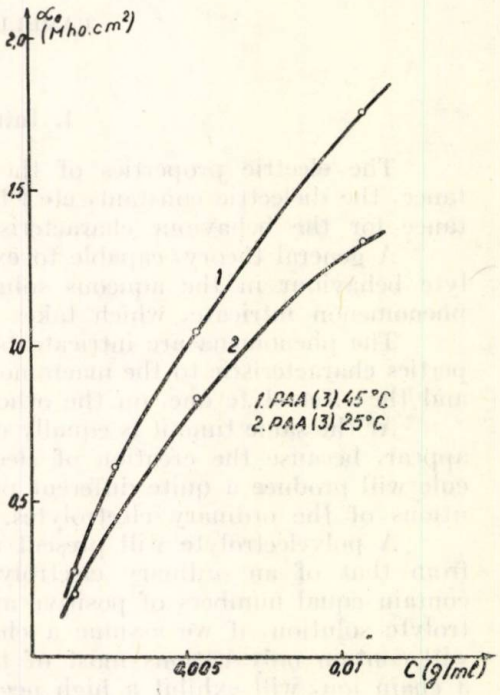


Fig. 2. — Specific conductivity dependence of PAA (*3*) vs. the solution concentration at 25° and 45°C.

The specific conductance increases with the concentration increasing faster than the temperature increasing, for PAA (Figs. 1 and 2). It depends less on the temperature, for PMA (Fig. 3).

Taking into account these two polyelectrolytes as ionic compounds, with a weak polyelectrolyte behaviour in the aqueous solution, the equivalent conductance variation was plotted against the concentration. The measurement data are graphically presented in the Figs. 4 and 5. One can see that the curves are almost straight line shapes for all samples of the two polyelectrolytes.

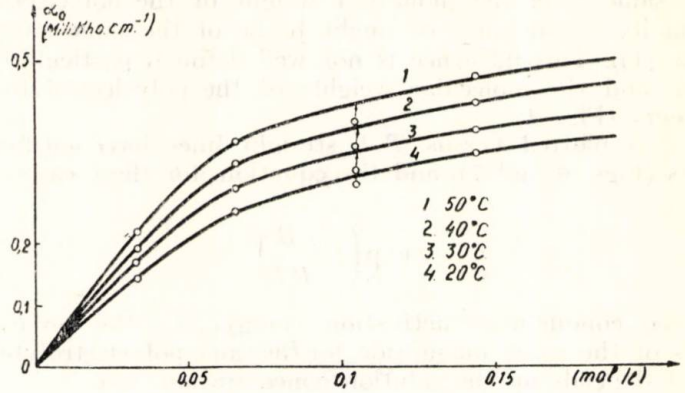


Fig. 3. — Specific conductivity dependence of the PMA (*2*) vs. the solution concentration, at different temperatures (20°, 30°, 40° and 50°C).

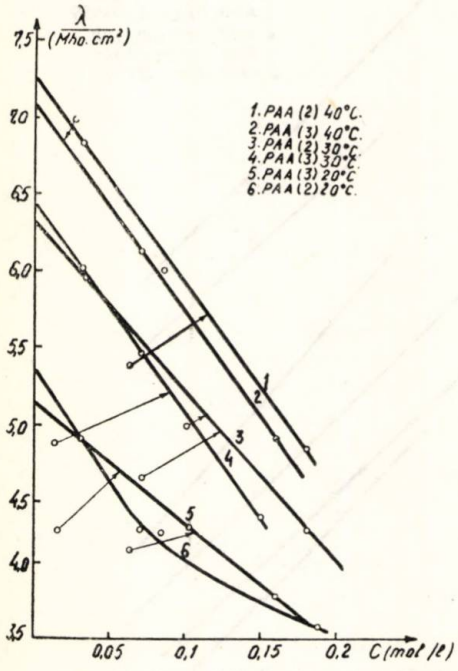


Fig. 4. — Equivalent conductance dependence of the PAA (*2*) and PAA (*3*) vs. the solution concentration at different temperatures (20°, 30° and 40°C).

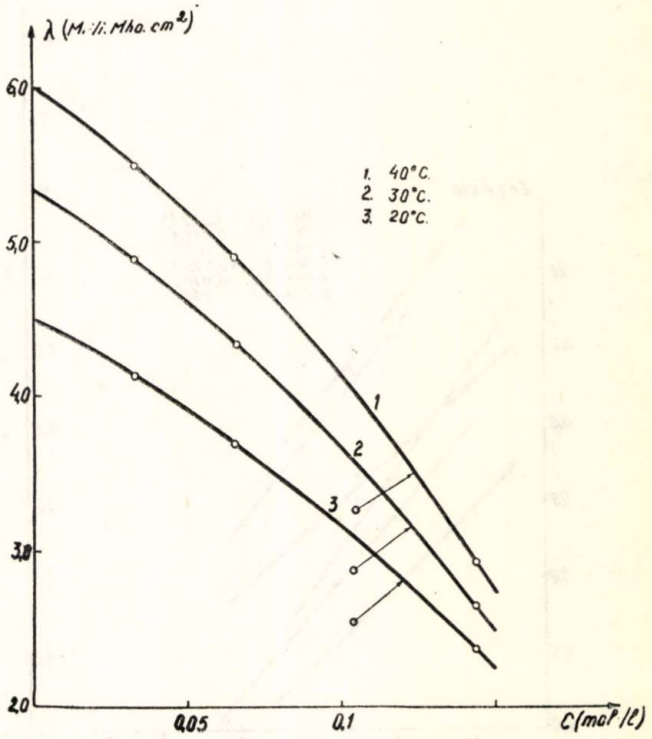


Fig. 5. — Equivalent conductance dependence of the PMA (*2*) vs. the solution concentration at different temperatures (20°, 30° and 40°C).

At the same time the molecular weight of the polyelectrolytes influences upon its conductance (it ought to be of the same nature as the macroion size [1]). This influence is not well defined, particularly for low concentration and the molecular weights of the polyelectrolytes used, in our experiments (Fig. 4).

If log λ is plotted versus T^{-1}, straight lines have got for the most measurements (Figs. 6 and 7), and the equation, for these cases, will take the shape:

$$\lambda = a \exp\left(-\frac{B}{RT}\right), \tag{1}$$

which B — the conductance activation energy, a — the pre-exponential term, that is of the same magnitude for the same polyelectrolyte—solvent couple, and it depends on the solution concentration, too.

The equation (1) is identical to that one, used by us in the viscosity solution case, for the same polyelectrolytes [2].

The data computed by the equation (1), for a and B, are presented in Table 1.

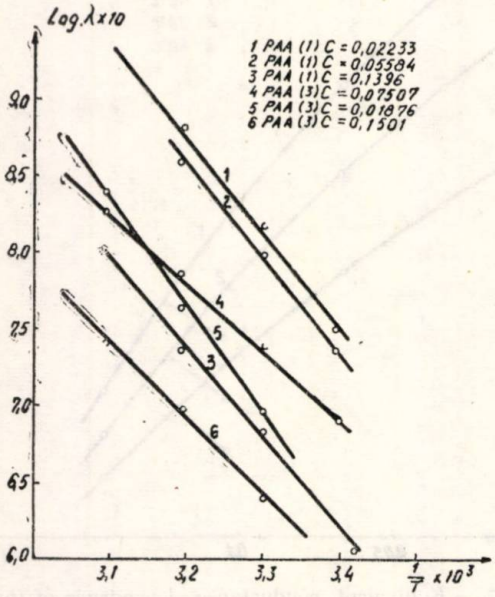


Fig. 6. — Relation between log λ and $1/T$ for PAA (*1*) and PAA (*3*).

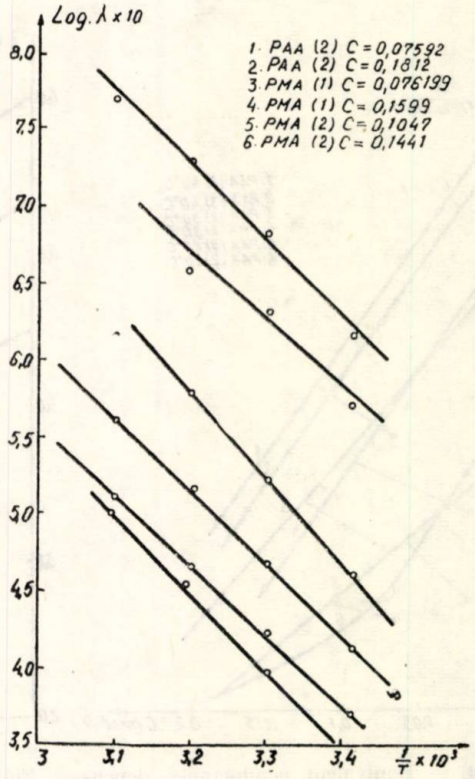


Fig. 7. — Relation between log λ and $1/T$ for PAA (*2*), PMA (*1*) and PMA (*2*).

Table 1

a and B Values

Sample	Conc. (mol-monomer/l) × ×10	Temp. range °C	λ Mho cm²	− *B* cal/mol	*a*
PAA (*1*)	1.3960	20...50	4.040...5.900	2 199.3	176.5
	0.5584	20...50	5.410...7.895	2 658.2	519.7
	0.2233	20...50	5.515...8.470	2 867.8	759.3
PAA (*2*)	1.8120	20...40	3.730...4.685	2 077.2	132.1
	1.6060	20...40	3.660...4.665	2 210.8	163.1
	0.7592	20...50	3.925...5.990	2 710.8	412.7
	0.3791	20...50	4.890...7.495	2 944.1	767.6
PAA (*3*)	1.5010	20...50	3.960...5.500	1 977.9	118.3
	0.7507	20...50	4.680...6.640	2 263.9	228.4
	0.1876	20...50	4.285...6.840	2 655.8	409.9
PMA (*1*)	1.5990	20...50	2.200...3.165	2 105.7	84.5
	1.2190	20...50	2.495...3.570	2 157.7	103.9
	0.76199	20...50	2.890...4.180	2 409.6	184.5
	0.6116	20...50	3.810...5.440	2 322.3	209.5
PMA (*2*)	1.4410	20...50	2.380...3.225	1 869.5	59.4
	1.0470	20...50	2.560...3.660	2 341.9	141.1
	0.6594	20...40	3.705...4.910	2 305.0	199.7
	0.3338	20...50	4.130...6.080	2 259.4	207.5

The activation energies are of the kilocalory order, and the pre-exponential term lies down between 59.4 to 767.6 for a concentration variation of 0.01339 to 0.1812 mol monomer/l, in all measurements. For instance, to a concentration variation of 13.53 times corresponds a pre-exponential variation of 12.922.

The conductance of the two polyelectrolytes in the aqueous solutions are of the milliMho magnitude order, and the low values might be explained by the ionogenic behaviour, a small amount of free ions, there are in the solution, as a result of the dissociation.

At the same time, the specific phenomenon of the polyelectrolytes, in the absence of salts added, takes place, i. e. the screening of the small ions by the macroions.

On the other hand, the mobility of the ions, that lead the electric current in the solution, is less influenced by the temperature than the concentration in this case. It is the question of the electrophoretic and relaxation effects [4], that manifest in the polyelectrolyte case, in a higher degree, and that depends on their concentration.

The ordinary ions from the solution, as hydroxonium, for instance which are responsible for the solution conductance in the highest degree, are deprive of their movement by the electrostatic forces of the contrary charges which there exist on the macroions. A small amount of these coun-

ter ions perform to move relatively free into the solution, but the biggest amount move together with the macroions, at the same time.

Electrophoretic mobility, u, of a macroion [5], as in the ordinary ions, represents the motion velocity under a potential gradient of 1 V/cm, and according to the S t o k e s' equation, the mobility of a rigid spherical particle, and common size, at the same time is correlated to the electric charge accordingly to the wellknown equation

$$u = \frac{q}{6\pi\eta r}, \tag{2}$$

with r — the particle radius, η — the medium viscosity, where the particle motion takes place.

If the friction occurs at the particle surface, then q may be expressed, depending on the zeta potential (ζ). Zeta potential is given by the equation

$$\zeta = \frac{q}{\varepsilon r} \tag{3}$$

and therefore

$$u = \frac{\zeta\varepsilon}{6\pi\eta}; \tag{4}$$

here ε is the dielectric constant.

The equation (4) cannot be applied unconditionally to the polyelectrolytes, because, even for the most simple examples, the ionic atmosphere cannot be neglected.

The ionic atmosphere makes the viscosity and the dielectric constant on the particle surface, to be quite different of the values into the solution rest.

In this case, the mobility of the solution macroions is expressed by the equation

$$u = \frac{\psi\varepsilon(1 - kr)}{6\pi\eta}, \tag{5}$$

with $1/k$ — the ionic atmosphere thickness, ψ — the average value of the potential at the distance $1/k$ from the particle surface.

The experimetal results are in good agreement with this equation. This good agreement between the viscosity and conductance results from the fact, that both features assume the friction existence between the macromolecules and solvent molecules. The difference between them consists in that the first represents essentially a rotory motion, and the second represents a translation movement.

The experimental data attest this prediction, because the activation energies and the pre-exponential factor have the same magnitude order, for the two value series, λ and η [2].

In the Table 2 are presented $\lambda\eta$ values at different temperatures and concentrations. For the same temperature $\lambda\eta$ value presents a minimum at a given concentration.

Table 2 a

Values for PMA

Sample	Conc. (mol monomer/l) ×10	$\lambda\eta$			
		$t = 20°C$	$t = 30°C$	$t = 40°C$	$t = 50°C$
PMA (*1*)	1.5990	9.3500	8.1280	6.4979	5.2381
	1.2190	5.6886	4.7211	3.5167	2.8560
	0.76199	5.2309	3.8391	3.1691	2.6280
	0.6116	6.4865	5.5202	4.7232	3.8961
PMA (*2*)	1.4410	4.8909	4.0004	2.8003	2.4650
	1.0470	4.1344	3.6697	3.0785	2.5620
	0.6594	5.3167	4.8447	4.1548	—
	0.3338	5.3277	4.8943	4.2547	3.7161

Table 2 b

Values for PAA

Sample	Conc. (mol monomer/l) ×10	$\lambda\eta$	
		$t = 20°C$	$t = 30°C$
PAA (*1*)	1.3960	33.0601	32.2806
	0.2233	21.9486	21.3717
	0.1339	15.6802	15.2450
PAA (*2*)	1.8120	38.4425	37.1038
	0.7592	23.2140	24.5162
	0.3791	21.8201	23.4046
PAA (*3*)	1.5010	21.9087	19.8946
	0.7507	19.2133	17.9961
	0.1876	12.3164	11.2501

3. Conclusions

The following conclusions may be drawn from the measurement experimental data of polyacrilic and polymethacrilic acid study :

a) The equivalent conductance is of the milliMho magnitude order, and these low values are explained by the existence in the aqueous solution of a small amount of the counter ions, on the one hand, and by their low mobility, owing to the electric field existence, resulted by the macroions electric charges, on the other hand.

b) The equivalent conductance depends on the polyelectrolyte molecular weight, at the same time. They decrease, all at once with the increasing of the polyelectrolyte molecular weight.

c) The equivalent conductance dependence may be estimated by an exponential relationship.

d) The activation energies of the conductance are of the kilocalory magnitude order and they have the same values as the activation energies of the solution viscosities.

Received, April 28, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Gregor H. P., Frederick M., J. Polymer Sci., **23**, 451 (1954).
2. Beldie C., Rev. Roumaine Chimie (in print).
3. Iordache Gh., Materiale plastice, **9**, 191 (1972).
4. Millder M. L., *The Structure of Polymers.* Ed. Reinhold Publishing Corp., 1966, 621.
5. Oosawa F., *Polyelectrolytes.* Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 1971, Ch. 6.

CONDUCTIBILITATEA SOLUŢIILOR DE POLIELECTROLIŢI

(Rezumat)

S-au determinat conductibilităţile unor probe de acid poliacrilic (APA) şi acid polimetacrilic (APM), de diferite mase moleculare, în soluţie apoasă. S-au calculat conductibilităţile echivalente (raportate la monomer). S-a urmărit influenţa masei moleculare, a concentraţiei şi a temperaturii asupra conductibilităţii echivalente. S-a calculat energia de activare a conductibilităţii celor doi polielectroliţi în soluţie apoasă, care a rezultat de ordinul kilocaloriilor pe mol monomer.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 532.71

ANALIZA DATELOR EXPERIMENTALE DE PRESIUNE OSMOTICĂ

DE

N. AELENEI și GH. IONESCU

1. Introducere

Osmometria reprezintă în prezent una din principalele metode de studiu a polimerilor în soluție fiind aplicabilă în vederea determinării masei molare medii numerice și a proprietăților termodinamice ale soluțiilor polimerilor cu masă molară cuprinsă între $2.10^4...1{,}5.10^6$ $g.mol^{-1}$.

Presiunea osmotică, ca mărime fizică determinată experimental, constituie o măsură a variației potențialului chimic al solventului în procesul de formare a soluției din componenții puri

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{V_{m1}}, \tag{1}$$

unde: π este presiunea osmotică a soluției, $[g.cm^{-2}]$, V_{m1} — volumul molar al solventului, $[cm^3.mol^{-1}]$ iar $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{01}$ — variația potențialului chimic al solventului la trecerea din stare pură în soluție.

Pentru variația potențialului chimic al solventului majoritatea teoriilor soluțiilor de polimeri monodisperși admit o expresie generală de tipul ecuației Flory-Huggins [1]...[3]:

$$\Delta\mu_1 = RT\left[\ln(1-\varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2\right], \tag{2}$$

în care φ_2 reprezintă fracția de volum a polimerului în soluție, r — numărul de segmente de lanț din care este constituită o macromoleculă (volumul unui segment fiind egal cu volumul unei molecule de solvent) iar χ — un parametru care caracterizează interacțiunea solvent — polimer în soluție.

Expresiile teoretice ale parametrului de interacțiune (χ) sînt diferite în funcție de modelul ales pentru deducerea funcțiilor termodinamice de dizolvare și în general conține parametrii empirici sau constante moleculare greu de obținut pe cale experimetală [3]. S-a dovedit [4]...[6] că, la temperatură și presiune constantă, dependența lui χ de concentrație se poate exprima sub forma unei serii viriale de tipul:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2\varphi_2 + \chi_3\varphi_2^2 + \cdots, \tag{3}$$

în care semnificativi sînt doar primii trei termeni.

Introducerea relațiilor (2) și (3) în (1), dezvoltarea termenului logaritmic în serie de puteri și înlocuirea fracției de volum a polimerului prin concentrația $c = \rho_2\varphi_2$, exprimată în g/cm^3 soluție, conduc la următoarea expresie pentru presiunea osmotică:

$$\pi = RT[A_1 c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \ldots], \tag{4}$$

în care coeficienţii viriali au expresiile:

$$A_1 = \frac{1}{M_2}, \tag{5}$$

$$A_2 = \frac{1/2 - \chi_1}{\rho_2^2 V_{m1}} = \frac{(1/2 - \chi_1)\rho_1}{\rho_2^2 M_1}, \tag{6}$$

$$A_3 = \frac{1/3 - \chi_2}{\rho_2^3 V_{m1}} = \frac{(1/3 - \chi_2)\rho_1}{\rho_2^3 M_1}. \tag{7}$$

În aceste ecuaţii M_2 reprezintă masa molară a polimerului dizolvat, ρ_2 — densitatea polimerului pur, ρ_1 — densitatea solventului la temperatura de lucru şi M_1 — masa molară a solventului. În cazul unui polimer polidispers masa molară M_2, din ecuaţia (5), se înlocuieşte prin masa molară medie numerică, $\overline{M}_n$.

Determinarea coeficienţilor viriali din relaţia de calcul a presiunii osmotice (4) permite, pe baza relaţiilor (5)...(7), evaluarea masei molare medii numerice şi a coeficienţilor χ_1, χ_2 din expresia parametrului de interacţiune.

Adeseori datele experimetale se utilizează doar pentru calcularea masei molare a polimerului. În acest scop se determină presiunea osmotică la cîteva soluţii foarte diluate. Pentru astfel de soluţii al treilea coeficient virial este neglijabil în comparaţie cu primii doi şi masa molară se determină din ecuaţia:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + RTA_2 c. \tag{8}$$

Prin extrapolare grafică a dreptei $(\pi/c) - c$ la concentraţia zero se obţine pe ordonată RT/M_2 din care se calculează M_2.

Atunci cînd se lucrează cu soluţii ale căror concentraţii se situează într-un domeniu mai larg, ecuaţia (8) nu mai este satisfăcătoare fiind necesar să se ia în consideraţie ecuaţia (4) cu cel puţin trei coeficienţi viriali. Cel de al treilea coeficient virial trebuie de asemenea obţinut cînd se doreşte determinarea variaţiei parametrului de interacţiune cu concentraţia, variaţie necesară în problemele de fracţionare prin precipitare. Considerarea celui de al treilea coeficient virial impune efectuarea unor determinări experimentale mai precise decît acelea obţinute prin metodele clasice. Este cunoscut faptul că în prezent precizia măsurătorilor osmometrice a fost considerabil îmbunătăţită prin utilizarea osmometrelor electronice autoechilibrate.

Interpretarea datelor experimentale în scopul determinării coeficienţilor viriali din ecuaţia (4) se realizează prin diverse procedee grafice [1], [7], [8]. Aplicarea metodelor numerice pentru evaluarea coeficienţilor viriali din ecuaţia cubică implică un mare volum de calcule. Metoda celor mai mici pătrate a fost utilizată într-o formă simplificată sub denumirea de „metoda tabelară" [7] dar procedeul este aplicabil doar în cazul particular în care concentraţiile soluţiilor pentru care s-a determinat presiunea osmotică reprezintă un multiplu întreg al concentraţiei celei mai mici.

În Nota de față se aplică metoda celor mai mici pătrate pentru aflarea coeficienților viriali din ecuațiile:

$$\pi = ac + bc^2, \tag{9}$$

$$\pi = a_1 c + b_1 c^2 + t_1 c^3, \tag{10}$$

$$\frac{\pi}{c} = a_2 + b_2 c. \tag{11}$$

Se calculează, de asemenea, abaterile de la curba medie și abaterile standard pentru fiecare coeficient din ecuațiile (9)...(11) și se prezintă un program pentru calculator, scris în limbaj FORTRAN IV (Anexa 1).

2. Calcularea coeficienților viriali și abaterile standard ale acestora

Utilizarea metodei celor mai mici pătrate [9], pentru aflarea coeficienților din ecuațiile (9)...(11), conduce la următoarele sisteme de ecuații normale:

$$\begin{cases} a\sum c_i^2 + b\sum c_i^3 = \sum c_i \pi_i, \\ a\sum c_i^3 + b\sum c_i^4 = \sum c_i^2 \pi_i, \end{cases} \tag{12}$$

pentru ecuația (9).

$$\begin{cases} a_1\sum c_i^2 + b_1\sum c_i^3 + t_1\sum c_i^4 = \sum c_i \pi_i, \\ a_1\sum c_i^3 + b_1\sum c_i^4 + t_1\sum c_i^5 = \sum c_i^2 \pi_i, \\ a_1\sum c_i^4 + b_1\sum c_i^5 + t_1\sum c_i^6 = \sum c_i^3 \pi_i \end{cases} \tag{13}$$

pentru ecuația (10) și

$$\begin{cases} a_2 N + b_2\sum c_i = \sum(\pi_i/c_i), \\ a_2\sum c_i + b_2\sum c_i^2 = \sum \pi_i \end{cases} \tag{14}$$

pentru ecuația (11).

Soluționînd sistemele de ecuații (12)...(14) se obțin următoarele expresii pentru coeficienții ecuațiilor cele mai probabile:

$$a = (S_3 S_6 - S_7 S_2)/(S_1 S_3 - S_2^2), \tag{15}$$

$$b = (S_1 S_7 - S_2 S_6)/(S_1 S_3 - S_2^2), \tag{16}$$

$$a_1 = (S_3 S_5 S_6 + S_2 S_4 S_8 + S_3 S_4 S_7 - S_6 S_4^2 - S_2 S_5 S_7 - S_8 S_3^2)/F, \tag{17}$$

$$b_1 = (S_1 S_5 S_7 + S_2 S_3 S_8 + S_3 S_4 S_6 - S_1 S_4 S_8 - S_2 S_5 S_6 - S_7 S_3^2)/F, \tag{18}$$

$$t_1 = (S_1 S_3 S_8 + S_2 S_3 S_7 + S_2 S_4 S_6 - S_1 S_4 S_7 - S_6 S_3^2 - S_8 S_2^2)/F, \tag{19}$$

cu

$$F = S_1 S_3 S_5 + 2 S_2 S_3 S_4 - S_1 S_4^2 - S_2^2 S_5 - S_3^3$$

și

$$a_2 = (S_{10} - b_2 S_9)/N, \tag{20}$$

$$b_2 = (NS_0 - S_9 S_{10})/(N S_1 - S_9^2). \tag{21}$$

În ecuaţiile (15)...(21) s-au introdus, pentru simplificarea scrierii, următoarele notaţii:

$$S_0 = \sum \pi_i, \quad S_1 = \sum c_i^2, \quad S_2 = \sum c_i^3, \quad S_3 = \sum c_i^4, \quad S_4 = \sum c_i^5, \quad S_5 = \sum c_i^6,$$

$$S_6 = \sum c_i \pi_i, \quad S_7 = \sum c_i^2 \pi_i, \quad S_8 = \sum c_i^3 \pi_i, \quad S_9 = \sum c_i, \quad S_{10} = \sum (\pi_i/c_i),$$

toate sumările fiind efectuate între limitele $1 \ldots N$, N reprezentînd numărul perechilor de valori (π, c) determinate experimental.

Pentru a se decide care din ecuaţiile (9)...(11) descrie cel mai bine rezultatele experimentale, se calculează eroarea medie pătratică, τ^2, a valorilor obţinute prin măsurători:

$$\tau^2 = \frac{\Phi^2}{N - r} = \frac{\sum [\pi_i - f(c_i)]^2}{N - r}, \tag{22}$$

unde $f(c_i)$ este presiunea osmotică calculată la concentraţia c_i cu una din ecuaţiile (9)...(11) iar r — numărul de coeficienţi din ecuaţia respectivă.

Pentru convertirea acestor erori în abaterile standard ale coeficienţilor ecuaţiilor se foloseşte relaţia generală [9]:

$$\tau_q^2 = \frac{\tau^2}{P_q}, \tag{23}$$

în care indicele q caracterizează coeficientul pentru care se calculează abaterea medie standard iar P_q este ponderea coeficientului respectiv.

Utilizîndu-se expresiile (22) şi (23) se obţin, pentru abaterile standard, relaţiile:

$$\tau_a^2 = \frac{\Phi_1^2 S_3}{(S_1 S_3 - S_2^2)(N - 2)}, \tag{24}$$

$$\tau_b^2 = \frac{\Phi_1^2 S_1}{(S_1 S_3 - S_2^2)(N - 2)}, \tag{25}$$

$$\tau_{a_1}^2 = \frac{\Phi_2^2 (S_3 S_5 - S_4^2)}{F(N - 3)}, \tag{26}$$

$$\tau_{b_1}^2 = \frac{\Phi_2^2 (S_1 S_5 - S_3^2)}{F(N - 3)}, \tag{27}$$

$$\tau_{t_1}^2 = \frac{\Phi_2^2 (S_1 S_3 - S_2^2)}{F(N - 3)}, \tag{28}$$

$$\tau_{a_2}^2 = \frac{\Phi_3^2 S_1}{(N - 2)(NS_1 - S_9^2)}, \tag{29}$$

$$\tau_{b_2}^2 = \frac{\Phi_3^2 N}{(N - 2)(NS_1 - S_9^2)}, \tag{30}$$

unde:

$$\Phi_1^2 = \sum [\pi_i - (ac_i + bc_i^2)]^2,$$

$$\Phi_2^2 = \sum [\pi_i - (a_1 c_i + b_1 c_i^2 + t_1 c_i^3)]^2,$$

$$\Phi_3^2 = \sum [(\pi_i/c_i) - (a_2 + b_2 c_i)]^2, \quad (i = 1, \ldots, N).$$

3. Program pentru calculator

În vederea efectuării volumului mare de calcule necesar pentru aflarea coeficienților, în Anexa 1 este prezentat un program pentru calculator, scris în limbaj FORTRAN IV. În program au fost utilizate următoarele notații:

$P(I) = \pi_i$ — presiunea osmotică a soluției de concentrație c_i,

$C(I) = c_i$ — concentrația soluției,

$A = a$, $B = b$ — coeficienții ecuației (9),

$A1 = a_1$, $B1 = b_1$, $T1 = t_1$ — coeficienții ecuației (10),

$A2 = a_2$, $B2 = b_2$ — coeficienții ecuației (11),

$E1 = \Phi_1^2$, $E2 = \Phi_2^2$, $E3 = \Phi_3^2$,

$EA = \tau_a^2$, $EB = \tau_b^2$ — abaterile standard pentru coeficienții din ecuația (9),

$EA1 = \tau_{a_1}^2$, $EB1 = \tau_{b_1}^2$, $ET1 = \tau_{t_1}^2$ — abaterile standard pentru coeficienții din ecuația (10),

$EB2 = \tau_{b_2}^2$, $EA2 = \tau_{a_2}^2$ — abaterile standard pentru coeficienții din ecuația (11).

Introducerea datelor în calculator se realizează prin matrice liniară, citirea efectuîndu-se de pe cartele perforate. Se pot folosi mai multe seturi de date. Instrucțiunea FORMAT asociată instrucțiunii READ este particulară setului de date folosit pentru exemplificare și trebuie modificată la folosirea unor seturi de date cu N diferit.

La ieșire se tipăresc la imprimantă: datele introduse în calculator, coeficienții ecuațiilor (9)...(11), Φ_1^2, Φ_2^2, Φ_3^2 — care se pot folosi, în locul erorilor medii pătratice ale măsurătorilor, pentru alegerea ecuației cele mai probabile și abaterile standard ale coeficienților.

Tabelul 1

Ecuația	Coeficienți și abateri standard	Prezentul program	Metoda tabelară [7]
$\pi = ac + bc^2$	a	3,3705	3,371
	b	3,6328	3,633
	Φ_1^2	0,00279	0,0028
	τ_a^2	0,00706	0,0149
	τ_b^2	0,00992	—
$\pi = a_1c + b_1c^2 + t_1c^3$	a_1	3,5539	3,518
	b_1	3,1725	3,175
	t_1	0,3051	0,317
	Φ_2^2	0,00361	0,0020
	$\tau_{a_1}^2$	0,09313	0,1032
	$\tau_{b_1}^2$	0,7854	—
	$\tau_{t_1}^2$	0,3721	—
$\frac{\pi}{c} = a_2 + b_2c$	a_2	3,4981	3,499
	b_2	3,4662	3,466
	Φ_3^2	0,0322	0,0056
	$\tau_{a_2}^2$	0,0118	0,0154
	$\tau_{b_2}^2$	0,02684	—

Programul a fost verificat pe un calculator IRIS-50 utilizîndu-se rezultatele experimentale date de Bonnar, Dimbat și Stross [7, p. 255]:

c_i[g/100 ml]	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
π_i[g/cm^2]	0.86	1.90	3.34	5.01	7.01

În tabelul 1 sînt comparate rezultatele obținute cu programul prezentat aici și cele obținute prin metoda tabelară [7, p. 249]. Neconcordanța care se observă între valorile abaterilor standard ale coeficienților își are originea în expresiile diferite admise pentru aceste abateri în Nota de față.

Analizînd datele din tabel se poate constata că ecuația (9) satisface cel mai bine setul de date experimentale utilizat (Φ_2^2 are valoarea cea mai mică). Cu aceeași ecuație se vor obține valorile cele mai probabile ale masei molare și ale celui de al doilea coeficient virial, abaterile standard pentru coeficienții a și b fiind de asemenea minime.

4. Concluzii

Aplicarea metodei celor mai mici pătrate în vederea analizei complete a datelor experimentale de presiune osmotică necesită un volum mare de calcule. În Nota de față este prezentat un program pentru calculator, scris în limbaj FORTRAN IV, cu ajutorul căruia se poate alege ecuația cea mai adecvată pentru descrierea unui anumit set de date, se calculează valorile coeficienților din ecuația virială a presiunii osmotice și abaterile standard ale acestor coeficienți.

Anexa 1

```
C          INTERPRETAREA DATELOR DE PRESIUNE OSMOTICĂ
C
C
      DIMENSION P(10), C(10)
      DATA S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, E1, E2, E3/14*0./
    7 READ (105, 1, END = 500)N, (P(I), I = 1, N), (C(I), I = 1, N)
    1 FORMAT ((I 1/5F6.2/5F7.5)
      DO 2 I = 1, N, 1
      S0 = S0 + P(I)
      S1 = S1 + C(I) ** 2
      S2 = S2 + C(I) ** 3
      S3 = S3 + C(I) ** 4
      S4 = S4 + C(I) ** 5
      S5 = S5 + C(I) ** 6
      S6 = S6 + C(I) * P(I)
      S7 = S7 P(I) * C(I) ** 2
      S8 = S8 + P(I) * C(I) ** 3
      S9 = S9 + C(I)
      S10 = S10 + P(I)/C(I)

    2 CONTINUE
      A = (S6 * S3 - S7 * S2)/(S1 * S3 - S2 ** 2)
      B = (S1 * S7 - S2 * S6)/(S1 * S3 - S2 ** 2)
      F = S1 * S3 * S5 + 2 * S2 * S3 * S4 - S1 * S4 * S4 - S5 * S2 * S2 - S3 ** 3
      A1 = (S3 * S5 * S6 + S2 * S4 * S8 + S3 * S4 * S7 - S2 * S5 * S7 - S6 * S4 * S4,
     * - S8 * S3 * S3)/F
```

```
      B1 = (S1 * S5 * S7 + S2 * S3 * S8 + S3 * S4 * S6 - S1 * S4 * S8 - S2 * S5 * S6
     * - S7 * S3 * S3)/F
      T1 = (S1 * S3 * S8 + S2 * S3 * S7 + S2 * S4 * S6 - S1 * S4 * S7 - S6 * S3 * S3
     * - S8 * S2 * S2)/F
      B2 = (N * S0 - S9 * S10)/(N * S1 - S9 ** 2)
      A2 = (S10 - B2 * S9)/N
      D0 3 I = 1, N, 1
      E1 = E1 + (P(I) - A * C(I) - B * C(I) ** 2) ** 2
      E2 = E2 + (P(I) - A1 * C(I) - B1 * C(I) ** 2 - T1 * C(I) ** 3) ** 2
      E3 = E3 + (P(I)/C(I) - A2 - B2 * C(I)) ** 2
    3 C0NTINUE
      Q1 = (N - 2) * (S1 * S3 - S2 ** 2)
      EA = S3 * E1/Q1
      EB = S1 * E1/Q1
      Q2 = F * (N - 3)
      EA1 = E2 * (S3 * S5 - S4 ** 2)/Q2
      EB1 = E2 * (S1 * S5 - S3 ** 2)/Q2
      ET1 = E2 * (S1 * S3 - S2 ** 2)/Q2
      Q3 = (N - 2) * (N * S1 - S9 ** 2)
      EA2 = E3 * S1/Q3
      EB2 = N * E3/Q3
      WRITE (108, 35)N, (P(I), I = 1, N), (C(I), I = 1, N)
   35 F0RMAT (10X, 'N = ', I1//10X, 'P(I) = ', 5F6 . 2//10X, 'C(I) = ', 5F7.5)
      WRITE (108, 40)A, B, A1, B1, T1, A2, B2, E1, E2, E3, EA, EB, EA1, EB1,
     * ET1, EA2, EB2
   40 F0RMAT ('1', 5X, 'A = ', E14.7, 10X, 'B = ', E14.7///6X, 'A1 = ', E14.7,
     * 10X, 'B1 = ', E14.7, 10 X, 'T1 = ', E14.7///6X, 'A2 = ', E14.7, 10X, 'B2 = ',
     * E14.7////6X, ' E1 = ', E14.7///6X, 'E2, E14.7///6X, 'E3=', E14.7///6X, 'EA=',
     * E14.7, 10X, 'EB1=', E14.7,///6X 'EA1 = ', E14.7, 10X, ' ET1 = ', E14.7///6X,
     * ' EA2 = ', E14.7, 10X, 'EB2 = ', E14.7)
      G0 T0 7
  500 ST0P
      END
```

Primită la 5 mai 1975

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell University Press, Ithacca, N. Y., 1953.
2. Eichinger B. E., Flory P. J., Trans. Faraday Soc., **64**, 2035 (1968).
3. Patterson D., Rubber Chem. Technol., **40**, 1 (1967).
4. Tompa H., *Polymer Solutions.* Butterworth, London, 1956.
5. Orofino T. A., Flory P. J., J. Chem. Phys., **26**, 1067 (1957).
6. Flory P. J., Discuss. Faraday Soc., **49**, 7 (1970).
7. Bonnar R. U., Dimbat M., Stross F. H., *Number Average Molecular Weights.* Interscience Publishers Inc., New York, 1958, ch. V.
8. Жэнь-Юань Цянь, *Определении молекулярных весов полимеров.* М. 1962, гл. **IV.**
9. Plăcinţeanu I., *Teoria erorilor de măsurare şi metoda celor mai mici pătrate.* Ed. Tehn., Buc., 1957, cap. **III.**

EXPERIMENTAL DATA ANALYSIS OF OSMOTIC PRESSURE

(Summary)

The evaluation of osmotic virial coefficients is presented in a numerical variant where the least squares calculation procedure is used for averaging the experimental data scatter ; a computer program in FORTRAN IV language is given.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 669.245; 669.15-192

DEPUNEREA CATODICĂ A ALIAJELOR FERO-NICHEL ÎN CÎMP ELECTROMAGNETIC

DE

NICOLETA CIUREANU şi TIBERIU GOLGOŢIU

1. Introducere

Sînt cunoscute diferite procedee fizice care conduc la modificarea însuşirilor depunerilor catodice. Aplicarea unui curent pulsatoriu [1]...[4] reduce dendridele şi conferă calităţi superioare suprafeţei. Depunerea în cîmp de ultrasunete micşorează tensiunile interne [5], [6]. Mişcarea de rotaţie sau de vibraţie a electrodului [7]...[9] intervenind în cinetica procesului de electrod, conduce de asemenea la modificări structurale ale stratului catodic. Aplicarea unui cîmp magnetic în timpul formării depozitului are ca rezultat apariţia unei anizotropii induse [9], [10].

În această lucrare sînt date rezultatele obţinute în direcţia îmbunătăţirii proprietăţilor straturilor electrolitice de fero-nichel prin aplicarea în timpul depunerii a unei oscilaţii electromagnetice de înaltă frecvenţă. Procedeul conduce la modificarea microstructurii şi a proprietăţilor ce depind de microstructură : tensiuni interne, porozitate, proprietăţi magnetice etc.

2. Consideraţii teoretice

Modificarea proprietăţilor electrodepozitelor catodice în cazul în care acestea se formează în cîmp electromagnetic se explică prin apariţia a două efecte : a) un efect de orientare pe o anumită direcţie dictată de structura cîmpului şi b) un efect de înlesnire a aranjării atomilor în reţea.

Efectul de orientare este uşor explicabil ; el se datoreşte componentei magnetice a cîmpului aplicat. Îndeosebi existenţa unui cîmp magnetic tangenţial la suprafaţa plăcilor catodice produce o anizotropie a peliculei, de aceea cîmpul electric alternativ trebuie aplicat pe o direcţie perpendiculară pe cei doi electrozi.

Cel de-al doilea efect trebuie pus în legătură cu un fenomen ondulatoriu care se poate propaga pînă la atomii ce formează noua fază. Mecanismul apariţiei unei astfel de unde ar putea fi următorul. Cîmpul electric variabil pune în mişcare oscilatorie ionii pozitivi şi negativi care vor oscila în opoziţie de fază. Asupra ionilor acţionează atît cîmpul creat de tensiunea exterioară cît şi cîmpul electric produs de dipolii şi ionii vecini. Dacă frecvenţa oscilaţiei aplicate este suficient de mare, rearanjarea ionilor la schimbarea semnului

cîmpului întîrzie și elementul de volum poate căpăta un exces de sarcină de un anumit semn. Asupra elementului de volum va acționa forța $d\mathbf{F} = \rho \mathbf{E} dV$, în care ρ este densitatea volumetrică de sarcină și $\mathbf{E}$ — intensitatea cîmpului electric. La schimbarea sensului cîmpului se va modifica și sensul forței iar elementul de volum va intra în oscilație. Această oscilație se poate propaga în întreg sistemul dintre electrozi. Unda creată se amplifică atunci cînd frecvența ei coincide sau este un multiplu întreg al frecvenței proprii a sistemului, adică atunci cînd electrolizorul funcționează ca rezonator pentru unda ultraacustică. În acest caz oscilațiile produse sînt suficient de intense ca să poată produce schimbări sensibile în structura filmului catodic în curs de formare.

Ținînd seama că viteza de propagare a undelor ultrasonore este de ordinul 10^3 m/s, pentru ca lungimea de undă să fie de același ordin de mărime cu dimensiunile electrolizorului (10^{-2} m) este necesar ca frecvența să fie de ordinul 10^5 Hz. Într-adevăr, la frecvențe cuprinse între 10^5 Hz și 10^6 Hz s-au sesizat modificări ale structurii peliculei catodice.

3. Rezultatele experimentale

Au fost determinate în paralel, la probe obținute în prezența și în absența unei oscilații electromagnetice de 10^6 Hz, microstructura, tensiunile interne, porozitatea și proprietățile magnetice.

3.1. Microstructura aliajelor fero-nichel depuse în cîmp electromagnetic

Compararea microfotografiilor depozitelor catodice obținute la microscopul electronic prin metoda replicilor cu cărbune ($\times 10\,000$), arată că probele obținute în cîmp electromagnetic (fig. 1) prezintă o granulație mai fină și un relief mai puțin accidentat decît probele depuse fără oscilație electromagnetică (fig. 2). Acest efect se poate observa și la microscopul metalografic, cu o mărire $\times 600$ (fig. 3 și 4).

3.2. Tensiunile interne în aliajele fero-nichel depuse în cîmp electromagnetic

Metoda de măsură utilizată [11] se bazează pe aprecierea efectului de încovoiere a lamei catodice încastrată la un capăt, în timpul depunerii metalului prin electroliză. Prin încovoiere capătul liber al lamei se depărtează de poziția de echilibru cu o anumită distanță a cărei mărime depinde de tensiunile interne din depozit. Această distanță a fost măsurată printr-un traductor capacitiv. Instrumentul de măsură a fost etalonat, pentru probe de anumite dimensiuni, în unități de forță. Tensiunile interne au fost calculate cu relația:

$$\sigma = \frac{2l^2E}{\gamma h m},$$

unde: γ — masa specifică a metalului depus, l — lungimea epruvetei, h — grosimea epruvetei, F — forța citită, m — masa metalului depus.

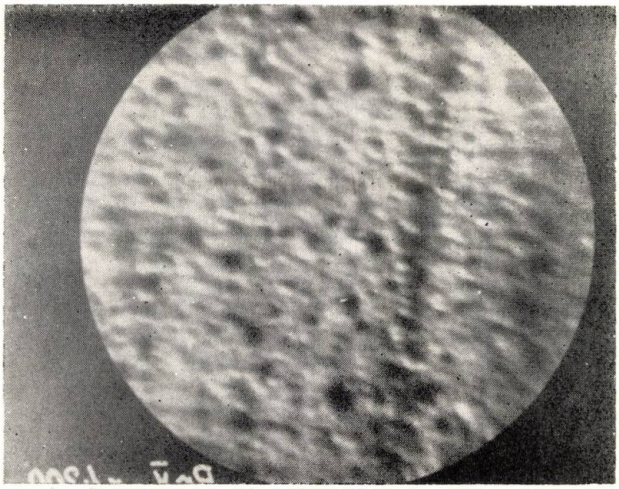


Fig. 1

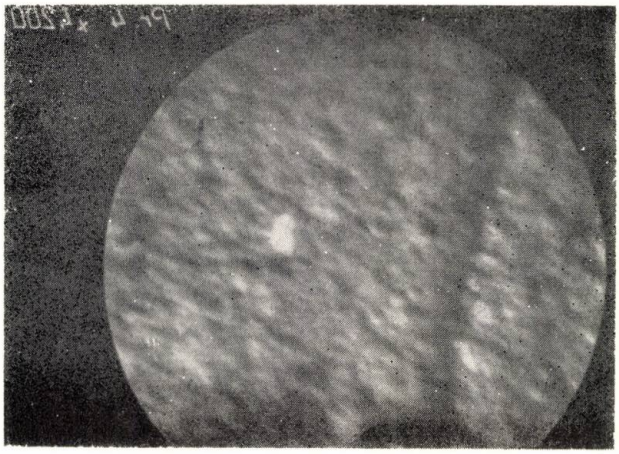


Fig. 2

Fig. 3

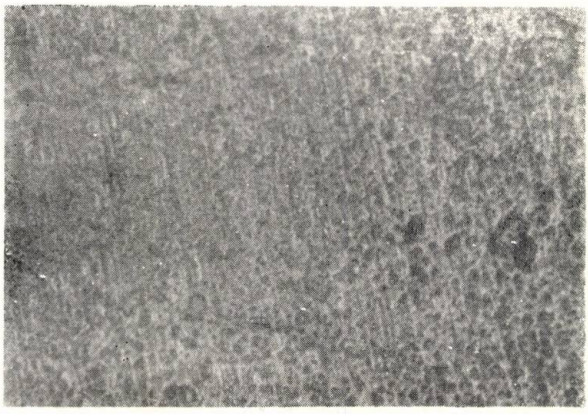


Fig. 4

Rezultatele (fig. 5) arată o micșorare a tensiunilor interne la aplicarea unei oscilații de 10^6 Hz. Acest aspect se explică prin faptul că rețeaua cristalină a stratului format are mai puține defecte. Se confirmă astfel efectul de aranjare în rețea și deci prezența unei unde ultrasonore produsă de oscilație.

3.3. Porozitatea aliajelor fero-nichel depuse în cîmp electromagnetic

Au fost ridicate curbele de pasivare anodică în soluție de pirofosfat de sodiu. În fig. 6 sînt redate curbele de pasivare a suportului de cupru (curba *1*), a stratului de aliaj obținut fără oscilația de înaltă frecvență (curba *2*) și a stratului obținut exact în aceleași condiții dar în cîmp electromagnetic (curba *3*).

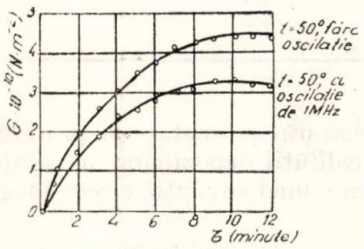


Fig. 5

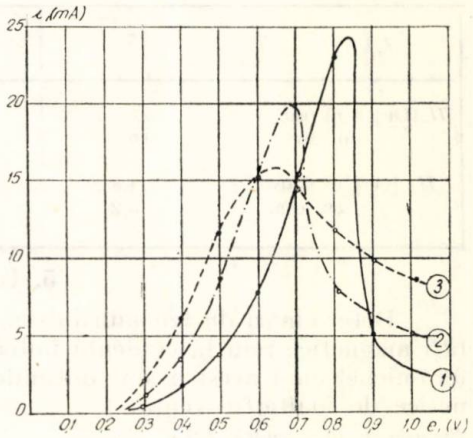


Fig. 6

Se observă că la stratul depus cu aplicarea oscilației de 1 MHz pasivarea are loc la un curent mai mic, adică la un schimb mai redus între metalul suport și soluție, ceea ce indică o mai bună continuitate a peliculei, adică o porozitate mai mică.

4. Proprietățile magnetice ale aliajelor fero-nichel depuse în cîmp electromagnetic

Pe baza ciclului de histerezis magnetic trasat cu un osciloscop „Ferrotester" prevăzut cu circuit de magnetizare pentru filme subțiri, s-au determinat cîmpurile coercitiv (H_c) și de anizotropie (H_a). Valorile lor sînt date în tabelele 1 și 2, în funcție de grosimea filmului și de temperatură.

Se observă că la probele obținute în prezența oscilației de înaltă frecvență forța coercitivă este mai mică și anizotropia mai ridicată. Cele două efecte ale oscilației sînt astfel puse în evidență.

Tabelul 1

Variația cîmpului coercitiv și anizotropiei cu grosimea stratului, la depozite de fero-nichel cu 50% Ni, obținute la 0,05 A/cm² și 60°C

d [Å]	1 000	5 000	10 000	20 000	30 000
H_c[Oe] fără osc.	4,92	4,08	2,080	2,30	2,17
cu osc.	3,56	2,42	1,92	1,79	1,73
H_a[Oe] fără osc.	5,12	4,90	4,50		
cu osc.	5,80	5,10	4,75	4,80	

Tabelul 2

Variația cîmpului coercitiv și a cîmpului de anizotropie cu temperatura de depunere a straturilor de fero-nichel 50% Ni, de grosime 1 000 Å, obținute la 0,05 A/cm²

t [°C]	25	54	62	70
H_c[Oe] fără osc.	27	1,8	1,7	2,2
cu osc.	19	1,5	1,6	1,8
H_a [Oe] fără osc.	4,8	5,1	5,3	
cu osc.	5,2	5,3	5,3	

5. Concluzii

Determinări de tensiuni interne, microstructură, porozitate și proprietăți magnetice pun în evidență îmbunătățirea calității depozitelor de aliaje fero-nichel cînd acestea sînt obținute în prezența unei oscilații electromagnetice de înaltă frecvență.

Primită la 10 februarie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Бек Р. и сотр., ЖПХ, **43**, 6(1970).
2. Hickling A. Rothbaum H. P., Trans. Inst. Met. Finish., **34**, 53 (1959).
3. Arouette S. a. o. J. Elecrochem. Soc., **116**, 166 (1969).
4. Андрюшенко Ф. К. и сотр., Chem. Abstr., *308092*, 26 (1971).
5. Mee J. W., Trans. Met. Finish., **40**, 242 (1963).
6. Roll W., Trans. Met. Finish., **55**, 53 (1963).
7. Prater K. B., Bard A. J., J. Electrochem. Soc., **117**, 207 (1970).
8. Facsko Gh., St. și cerc. șt., Timișoara, **IV**, 91 (1957).
9. Laforgue D., Electrochimica Acta, **10**, 585 (1967).
10. Dash J., King W. W., J. Electrochem. Soc., **119**, 51 (1972).
11. Horbaniuc D., Teză de doctorat, Inst. polit, Iași, 1970.

DÉPOT CATHODIQUE DES ALLIAGES FERRO-NICKEL EN CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE

(Résumé)

Les alliages ferro-nickel, obtenus par électrolyse en présence d'une oscillation électromagnétique de haute fréquence, ont des qualités supérieures en ce qui concerne la microstructure, les tensions intérieures, la porosité et les propriétés magnétiques.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 620.193.47

BEITRÄGE ZUM STUDIUM DES KORROSIONSVERHALTENS EINIGER EISENLEGIERUNGEN IN MALEINSÄURE- UND FUMARSÄURELÖSUNGEN

VON

ŞT. IVĂŞCANU und OVIDIU GEORGESCU

1. Einleitung

Für ein systematisches Studium der Korrosionsprozeße spielt die Korrosion der Metalle in organischen Säuren eine wichtige Rolle. Die meisten Arbeiten in der Fachliteratur behandeln die Korrosion der Metalle in monokarbonischen Säuren, so wie z. B. Azetatsäure, Ameisensäure, Zitronensäure [1], [3]; bei den gesättigten und ungesättigten Dikarbonsäuren sind die Reaktionsvorgänge wenig behandelt, [1], [2]. Das ist ein Nachteil nicht nur vom wissenschaftlichen Standpunkte aus, sondern auch für die Anforderungen der Praxis.

Die organischen Säuren sind weniger korrosiv als die anorganischen Säuren und ihre angreifende Wirkung vermindert sich bei steigender Karbon-Atomzahl aus der Kette der Hydrokarbonate. Gleichzeitig wird die Korrosionsgeschwindigkeit von der Temperaturschwankung, von der Belüftung und von dem Vorhandensein von organischen Verunreinigungen [1] stark beeinflußt.

Die Korrosionsgeschwindigkeit bei den Legierungen V_2A und V_4A wird in der Maleinsäure stark vermindert; diese Maleinsäure enthält auch kleine Mengen von Fumarsäure, Benzoesäure und Polymere; der gesamte Säuregehalt beträgt 42%.

Die Legierung V_2A wird weniger für Ausrüstungen verwendet, bei denen die Maleinsäure sich in Bewegung befindet und wird mehr für Behälter verwendet bei denen das Medium beständig und sauerstofflos ist [4].

Der Stahl dessen Legierung aus 20% Cr, 25% Ni, Cu, Mo besteht, ist widerstandsfähig gegen die Wirkung der Malein-, Benzoe- und Phthalsäuren. Die Mischung von Maleinanhydrid + Wasser + Spuren von Malein- und Benzoesäuren beeinflußen die Entstehung der Punktkorrosion (pitting). Die Nickel enthaltenden Legierungen, wie z.B. die Legierungen Ni—Mo und Ni—Cr—Mo sind widerstandsfähig in der Maleinsäure. Die Legierung mit 80% Ni, 13% Cr und 7% Fe, die in eine Maleinsäure von 10%, bei einer Temperatur von 30°C sieben tagelang eingeführt bleibt, hat eine Korrosionsgeschwindigkeit von 0,005 mm/ /Jahr. Da der Chrom eine Tendenz zur Passivität aufwiest, ist er sehr widerstandsfähig gegen Malein- und Fumarsäure. Die elektrolytisch ausgestzten Chromschichten korrodieren nicht in Fumar- und Maleinsäure bei 12°C, dagegen aber bei 58°C; gleichzeitig ist der Penetrationsindex in der Fumarsäure null, dagegen in der Maleinsäure ist er 0,46 mm/Jahr [5].

In dieser Hinsicht stellt diese Arbeit die Ergebnisse mehrerer Forschungen dar, hinsichtlich des Verhaltens einiger C-Stähle und der Legierungen in der 30% Maleinsäure und in der 0,9% Fumarsäure. Diese Ergebnisse können als Grundlage für verschiedene Berechnungen dienen, die für das Projekt einer Malein- und Fumarsäure verarbeitenden Anlage verwendet werden.

2. Versuche

Die Versuche wurden in Laboratorien durchgeführt, mit Probestücken aus C-Stahl OL 37 und aus nichtrostendem Stahl V_2A (10 NC 180), V_2AE (10 NTC 180), V_4A (8 TM_0 NC 170), deren Zusammensetzung in Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1

L. Z.	Material	Chemische Zusammensetzung %							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	S	Mo	Ti
1	OL 37	0,18	0,49	0,11	—	—	0,032	—	—
2	V_2A	0,11	1,80	0,80	18,0	8,2	—	—	—
3	V_2AE	0,06	1,20	0,55	18,5	9,0	—	—	0,42
4	V_4A	0,087	1,22	0,81	18,0	12,0	—	2,2	0,33

Um die gravimetrische Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit ($\bar{k_g}$, [g/m² s]) und um die Bruchkraft (σ_r, [kp/mm²]) bestimmen zu können, wurden Probestücke hergestellt nach STAS 200/1 967. Sie wurden mit metallographischem Papier geschliffen, dessen Körnergröße bis zu 600 war, und wurden nachher mit Benzoe und Azeton entfettet. Die Korrosionsgeschwindigkeit wurde als gravimetrischer Korrosionsindex angenommen ($\bar{k_g}$, [g/m² s]).

Das Betriebsmedium war 30% Maleinsäure und 0,9% Fumarsäure. Die Maleinsäure ist leicht löslich in Wasser; die Fumarsäure hingegen lösst sich schwer in Wasser.

Bei 25°C ist die Löslichkeit der Fumarsäure 0,7 g/100 ml aber bei 100°C, $S = 9{,}8$ g/100 ml.

Die Betriebstemperatur ist unverändert geblieben bei 20°C, 60°C und 80°C und zwar mit Hilfe eines Thermostates; die Immersionszeit in der Maleinsäure war 5; 9 und 11 Tage, in Fumarsäure war die Immersionszeit 3 und 7 Tage.

Die Gefäße in die man die Probestücke eingeführt hat, waren mit einem ansteigenden Kühler vorgesehen, um die konstante Zusammensetzung der Säurelösung beizubehalten.

Die allgemeine Bruchkraft (σ_r, [kp/mm²]) hat man auf einer allgemeinen Zugmaschine von 20 Krafttonnen, gemessen. Um einen Vergleichshalt zu haben, für das Muster vor und nach der Aussetzung dem korrosiven Medium, hat man die Zugkraft im Verhältnis zur Bruchkraft im ursprünglichen Schnitt, berechnet.

3. Ergebnisse und Besprechungen

In Tabelle 2 sind die Schwankungen der Korrosionsgeschwindigkeit und jene der Bruchspannung für OL 37, V_2A, V_2AE und V_4A gegenüber der Temperatur (20°C, 60°C und 80°C) und der Immersionszeit (5 ; 9 und 11 Tage) in einer 30% Maleinsäurelösung, dargestellt.

Tabblle 2

L. Z.	Temperatur °C	τ Tage/St	OL 37		V_2A		V_2AE		V_4A	
			k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²	k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²	k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²	k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²
1	—	—	—	48,4	—	52,8	—	58,8	—	55,1
2	20	5/120	1,08	48,3	0,00242	52,8	0,00209	58,8	0,00192	55,2
3	60	5/120	3,45	48,0	0,00259	52,7	0,00241	58,6	0,00201	55,1
4	80	5/120	4,36	47,8	0,00262	52,7	0,00268	58,7	0,00219	55,0
5	20	9/216	1,2	47,9	0,00358	52,8	0,00219	58,7	0,00198	55,1
6	60	9/216	3,9	47,4	0,00371	52,8	0,00258	58,7	0,00218	55,0
7	80	9/216	5,6	47,4	0,00395	52,5	0,00279	58,6	0,00229	55,0
8	20	11/264	2,3	47,8	0,00369	52,7	0,00321	58,8	0,00201	55,0
9	60	11/264	5,9	47,0	0,00478	52,4	0,00349	58,6	0,00232	55,1
10	80	11/264	6,9	46,9	0,00598	52,3	0,00370	58,7	0,00240	55,0

Medium : Maleinsäure

Der gravimetrische Korrosionsindex (k_g^-, [g/m² s]) steigt gleichzeitig mit der Temperatur und mit der Immersionszeit bei all den erwähnten Stahlarten ; für OL 37 aber, ist dieser Anstieg viel größer im Vergleich zu den anderen Legierungen. So, z. B. bei OL 37, k_g^- steigt er von 1,08 g/m² s für 5 Tage Immersion bei 20°C, bis zu 2,3 g/m² s für 11 Tage Immersion ; und bei 80°C für 5 Tage Immersion steigt k_g^- von 4,36 g/m² s zu 6,9 g/m² s für 11 Tage Immersion. Für nichtrostende Stähle hat der gravimetrische Korrosionsindex viel kleinere Werte ; wenn er 11 tagelang ausgesetzt wird, bei einer Temperatur von 80°C, beträgt der Korrosionsindex 0,00598 g/m² s für V_2A ; für V_2AE beträgt er in derselben Zeit 0,00373 g/m² s und 0,0024 g/m² s beträgt er für V_4A. Analysiert man die Lösungen in der die Probestücke aus nichtrostendem Stahl eingeführt wurden, so findet man ganz kleine Konzentrationen von Cr und Ni und zwar 0,0015% Cr und 0,001 %Ni ; das bedeutet eigentlich eine ganz schwache Auflösung in Säure dieser Elemente.

Die Bruchspannung (σ_r, [kp/mm²]) verringert sich gleichzeitig mit dem Anwachsen der Temperatur der Immersionszeit und der Temperatur des C-Stahls. Die Bruchspannung wird verringert und zwar von dem ursprünglichen Wert 48,4 kp/mm² zu 48,3 kp/mm² nach 5 Tagen Immersion und 47,8 kp/mm² nach 11 Tagen Immersion, bei einer Temperatur von 20°C ; bei einer Temperatur von 80°C bis zu 47,8 kp/mm² für 5 Tage Immersion und 46,9 kp/mm² für 11 Tage Immersion. Bei dem nichtrostenden Stahl V_2A macht sich iene Tendenz bemerkbar und zwar verringert sich die Bruch-

spannung gleichzeitig mit der ansteigenden Temperatur, aber bei V_2AE und bei V_4A ist die Verringerung relativ.

In Abb. 1 wird die Lage der Oberflächen der Muster aus OL 37 (1/1), V_2A (1/2), V_2AE (1/3) und V_4A (1/4) dargestellt, und zwar sind sie 11 tagelang bei einer Temperatur von 80°C in eine 30% Maleinsäurelösung eingeführt.

Die Probestücke aus OL 37 stellen eine allgemeine gleichmässige Korrosion dar, mit poröser Struktur, aber die aus V_2A, V_2AE und V_4A haben eine glänzende Oberfläche die leicht ins Gelbe schimmert.

In Tabelle 3 werden die Werte der Korrosionsgeschwindigkeit und der Bruchspannung für die aus OL 37 und V_2AE in einer 0,9% Fumarsäurelösung, 3 und 7 tagelang, bei einer Temperatur von 60°C und 80°C, immersierten Muster dargestellt.

Tabelle 3

L. Z.	Temperatur °C	τ Tage/St	OL 37		V_2AE	
			k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²	k_g^- g/m² s	σ_r kgf/mm²
1	—	—	—	48,4	—	58,8
2	60	3/72	0,60	48,2	0,00324	58,9
3	80	3/72	1,00	48,2	0,00544	58,7
4	60	7/168	0,897	48,0	0,00417	58,8
5	80	7/168	1,20	47,8	0,00590	58,7

Medium: Fumarsäure

Der gravimetrische Korrosionsindex bei OL 37 steigt bei 60°C von 0,6 g/m² s für 3 Tage Immersion, zu 0,897 g/m² s für 7 Tage Immersion; aber bei 80°C, k_g^- steigt er von 1,0 g/m² s für 3 Tage Aussetzung, zu 1,20 g/m² s, bei einer Aussetzung von 7 Tagen.

Bei dem nichtrostenden Stahl V_2AE ist das Ansteigen der Korrosionsgeschwindigkeit kleiner.

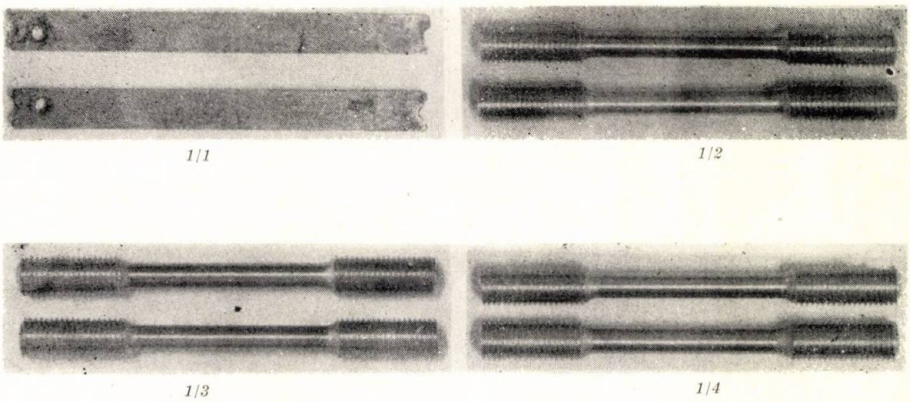
Die Bruchspannung wird bei OL 37 stärker verringert als bei V_2AE.

Aus Abb. 2 geht die Lage der Oberflächen aus OL 37 (2/IV) und V_2AE (2/II) hervor; die Muster sind in eine 0,9% Fumarsäurenlösung 7 tagelang, bei einer Temperatur von 80°C, eingeführt.

Die Muster aus OL 37 sind ungleichmässig korrodiert und zwar haben sie eine fleckenartige Korrosionsform; die aus V_2AE haben eine glänzende Oberfläche, ohne daß sie ihr äusseres Aussehen verändern. Daraus geht hervor, daß die Fumarsäure die gleiche Wirkung wie die Maleinsäure hat.

4. Schlußfolgerungen

Aufgrund der Forschungen hinsichtlich des Korrosionsverhaltens einiger Eisenlegierungen in Maleinsäure- und Fumasäurelösungen, kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:



1/1 *1/2*

1/3 *1/4*

Abb. 1

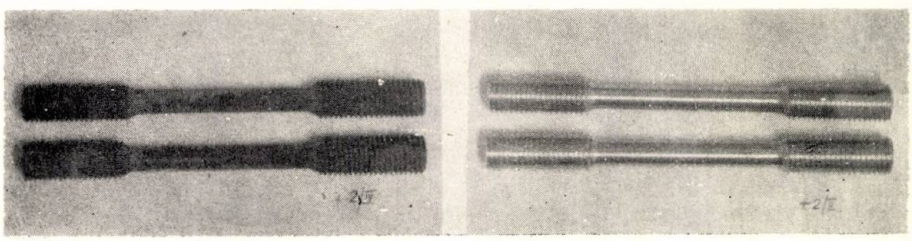


Abb. 2

1. Der C-Stahl vom OL 37 Typ ist nicht geeignet für die Bauten von technologischen Ausrüstungen und für die Installationsleitungen die mit Malein- und Fumarsäure mit den genannten Konzentrationen, arbeiten.

2. Der Stahl vom Typ V_2A ist nicht geeignet für Ausrüstungen, bei denen sich die Maleinsäure- und Fumarsäurelösungen in Bewegung befinden.

3. Um die Installationen unter sicheren Bedingungenverwenden zu können, ist es empfehlenswert, nichtrostenden Stahl vom Typ V_2AE und V_4A zu verwenden.

4. Die Korrosionsgeschwindigkeit der erwähnten Stähle vergrößert sich gleichzeitig mit der ansteigenden Temperatur und Immersionszeit.

Eingegangen am 27. Mai 1975

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Technologie
der anorganischen Stoffen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Heiz E., Werkstoffe u. Korrosion, **21**, *5*, 360–367 (1970).
2. Teeple H. O., *Corrosion by Acetic Acid.* A Report of Task Group T. 5A-3, N. A. C. E., Technical Committee Report, Publication *57.25*.
3. Colombier L., Hochmann J., *Aciers inoxydables, aciers réfractaires.* Dunod Paris, 1965, 310–317.
4. Ivăşcanu Şt., Georgescu Ov., Kiss C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVII (XXII)**, *1–2*, s. II, 37–42 (1972).
5. Paul G. T., Moran J. J., *Corrosion Existance of Metalls and Alloys.* F. R. Le Que, N. R. Copson Editors, Reinhold Publishing Co., 1963, 410.

COMPORTAREA LA COROZIUNE A UNOR ALIAJE FEROASE ÎN ACIZII ORGANICI MALEIC ŞI FUMARIC

(Rezumat)

Se urmăreşte comportarea oţelurilor OL 37, V_2A, V_2AE şi V_4A în acizii organici maleic şi fumaric.

Din datele experimentale obţinute, redate sub formă de tabele, rezultă că singurele materiale ce pot fi utilizate la construcţia instalaţiilor sînt oţelurile V_2AE şi V_4A.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 661.321.3

UTILIZATION OF THE THEORETICAL AND REAL BALANCES FOR THE CARBONATING PROCESS CONTROL IN THE AMMONIA SODA ASH MANUFACTURE *)

BY

C. CALISTRU, CORNELIA LEONTE, LIVIA IFRIM and I. LAZĂR

1. Introduction

The balance elaborated in an industrial chemical process, at the design or operation stage, is an essential operation. Theoretical balances are established by means of thermodynamic calculations and real balances, by direct, experimental determination of the reaction mass composition at its discharge from the reactor. The periodical elaboration of real balances and their comparison with theoretical ones, constitutes and efficient method for any process control and improvement [1], [2].

In the carbonating process of ammonia brine — the essential process in the ammonia soda line — the reaction mass is a three phase one. Therefore, it is necessary for, material balances to be elaborated under the form of components and phase balances. This fact, as well as the process complexity, bring about rather difficult problems as regards the carbonating balance elaboration. There are rather few papers in the literature concerned with these problems. Most of them are referring to theoretical balances [3]...[6].

The present paper reports on the system of algebraic balance equations for the carbonating process. Thus, the data obtained in an experimental installation were used to calculate the real balances and the theoretical balances were established by means of calculations, for the same working conditions.

2. The Algebraic Balance Equations System

For the algebraic balance equations elaboration, according to the general method reported in previous papers, the characteristic equation and macroscopic elementary processes, specific to the carbonating process, is necesary to be concretized [1]. There is the possibility that in the mentioned concretization to be taken into account the carbamatic theory or not.

In the case when the carbamatic theory is taken into account and a series of intermediate products are neglected, for the elaboration of the general balance equation, the caracteristic equation:

*) Presented at the 3rd International Soda Production Symposium, Varna, Bulgaria, October 7—9, 1974.

$$[NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O]_l + [CO_2 + A'']_g \rightarrow [NaHCO_3]_s +$$
$$(1) \qquad + [CO_2 + NH_3 + H_2O + A'']_g + [NH_4Cl + NaHCO_3 +$$
$$+ NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O]_l$$

and the independent elementary transformation processes:

(2) $CO_{2\square_g} \rightleftarrows CO_{2\square_l}$, (3) $NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4Cl + NaHCO_3$,

(4) $NaHCO_{3\square_l} \rightleftarrows NaHCO_{3\square_s}$, (5) $NH_{3\square_l} \rightleftarrows NH_{3\square_g}$,

(6) $H_2O_{\square_l} \rightleftarrows H_2O_{\square_g}$,

are used.

In this case, the definition relationships of the five transformation degrees, corresponding to the independent processes are those indicated in Table 1. By means of concretization equations from Table 2, the balance algebraic equations of components and phases, summarized in Table 3, have been established.

Table 1

The Definition Relationships of Transformation Degrees

$$\gamma_{CO_2[\,]_g} = \frac{n^{(01)}_{CO_2[\,]_g} - n^{(1)}_{CO_2\square_g}}{n^{(01)}_{CO_2\square_g}}$$

$$\gamma_{NaCl} = \frac{n^{(02)}_{NaCl\square_l} - n^{(2)}_{NaCl\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} = \frac{n^{(02)}_{CO_2\square_l} - n^{(2)}_{CO_2\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} = \frac{n^{(02)}_{NH_3\square_l} - n^{(2)}_{NH_3\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} =$$

$$= \frac{n^{(02)}_{H_2O\,\square_l} - n^{(2)}_{H_2O\,\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} = \frac{n^{(2)}_{NaHCO_3\,\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} = \frac{n^{(2)}_{NH_4Cl\,\square_l}}{n^{(02)}_{NaCl\square_l}} \qquad \gamma_{NaHCO_3\,\square_l} = \frac{n^{(03)}_{NaHCO_3\,\square_l} - n^{(3)}_{NaHCO_3\,\square_l}}{n^{(03)}_{NaHCO_3\,\square_l}}$$

$$\gamma_{NH_3\,\square_l} = \frac{n^{(04)}_{NH_3\,\square_l} - n^{(4)}_{NH_3\,\square_l}}{n^{(04)}_{NH_3\,\square_l}} \qquad \gamma_{H_2O\,\square_l} = \frac{n^{(05)}_{H_2O\,\square_l} - n^{(5)}_{H_2O\,\square_l}}{n^{(05)}_{H_2O\,\square_l}}$$

Table 2

The Equations of the Carbonating Process Concretization

$$n^{(01)}_{CO_2\,\square_g} = n^{0}_{CO_2\,\square_g} \qquad n^{(1)}_{CO_2\,\square_g} = n_{CO_2\,\square_g} \qquad n^{(2)}_{CO_2\,\square_l} = n_{CO_2\,\square_l}$$

$$n^{(02)}_{CO_2\,\square_l} = n^{(0)}_{CO_2\,\square_l} + n^{(0)}_{CO_2\,\square_g} - n_{CO_2\,\square_g}$$

$$n^{(02)}_{NH_3} = n^{(0)}_{NH_3\,\square_l} \qquad n^{(2)}_{NH_3\,\square_l} = n^{(04)}_{NH_3\,\square_l} \qquad n^{(4)}_{NH_3\,\square_l} = n_{NH_3\,\square_l}$$

$$n^{(02)}_{H_2O} = n^{0}_{H_2O\,\square_l} \qquad n^{(2)}_{H_2O} = n^{(05)}_{H_2O\,\square_l} \qquad n^{(5)}_{H_2O\,\square_l} = n_{H_2O\,\square_l}$$

$$n^{(02)}_{NaCl} = n^{0}_{NaCl\,\square_l} \qquad n^{(2)}_{NaCl} = n_{Na_4Cl} \qquad n^{(2)}_{NH_4Cl\,\square_l} = n_{NH_4Cl\,\square_l}$$

$$n^{(2)}_{NaHCO_3} = n^{(03)}_{NaHCO_3} \qquad n^{(3)}_{NaHCO_3\,\square_l} = n_{NaHCO_3\,\square_l}$$

Table 3

The Algebraic Equations of Components and Phases.

a	Liquid phase	*b*
1. $n_{NH_4Cl\,[]_l} = n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl\,[]_l}$		1. $n_{NH_4Cl\,[]_l} = n_{[]_l}\,x_{NH_4Cl\,[]_l}$
2. $n_{NaHCO_3\,[]_l} = n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NaHCO_3\,[]_l}$		2. $n_{NaHCO_3\,[]_l} = n_{[]_l}\,x_{NaHCO_3\,[]_l}$
3. $n_{NaCl\,[]_l} = n^0_{NaCl\,[]_l} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}$		3. $n_{NaCl\,[]_l} = n^0_{[]_l}\,x^0_{NaCl\,[]_l} - n_{[]_l}\,x_{NH_4Cl\,[]_l}$
4. $n_{CO_2\,[]_l} = n^0_{CO_2\,[]_l} + n^0_{CO_2\,[]_g}\,\eta_{CO_2\,[]_g} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}$		4. $n_{CO_2\,[]_l} = n_{[]_l}\,x_{CO_2,\,T\,[]_l}$
5. $n_{NH_3\,[]_l} = n^0_{NH_3\,[]_l} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl} - n^0_{NH_3\,[]_l}\,\eta_{NH_3\,[]_l} + n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NH_3\,[]_l}$		5. $n_{NH_3\,[]_l} = n_{[]_l}\,x_{NH_3,\,T\,[]_l}$
6. $n_{H_2O\,[]_l} = n^0_{H_2O\,[]_l} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl} - n^0_{H_2O\,[]_l}\,\eta_{H_2O\,[]_l} + n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{H_2O\,[]_l}$		6. $n_{H_2O\,[]_l} = n_{[]_l}\,x_{H_2O,\,T\,[]_l}$
$n_{[]_l} = n^0_{[]_l} - 2n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl} + n^0_{CO_2\,[]_g}\,\eta_{CO_2\,[]_g} - n^0_{NH_3\,[]_l}\,\eta_{NH_3\,[]_l} - n^0_{H_2O[]_l}\,\eta_{H_2O\,[]_l} -$		$n_{[]_l} = n^0_{[]_l}\,x^0_{NaCl\,[]_l} + n_{[]_l}(x_{NaHCO_3\,[]_l} +$
$- n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NaHCO_3\,[]_l} + \eta_{NaCl}\,\eta_{NH_3\,[]_l}\,n^0_{NaCl\,[]_l} + n^0_{NaCl}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{H_2O\,[]_l}$		$+ x_{CO_2,\,T\,[]_l} + x_{NH_3,T[]_l} + x_{H_2O,T[]_l})$

a	Gaseous phase	*b*
1. $n_{CO_2[]_g} = n^0_{CO_2[]_g} - n_{CO_2[]_g}\,\eta_{CO_2[]_g}$		1. $n_{CO_2[]_g} = n^0_{CO_2[]_g} + n^0_{CO_2,T\,[]_l} - n_{CO_2,T\,[]_l} - n_{NH_4Cl\,[]_l}$
2. $n_{NH_3[]_g} = n^0_{NH_3[]_l}\,\eta_{NH_3[]_l} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NH_3\,[]_l}$		2. $n_{NH_3\,[]_g} = n^0_{NH_3[]_l} - n_{NH_3,T\,[]_l} - n_{NH_4Cl\,[]_l}$
3. $n_{H_2O[]_g} = n^0_{H_2O\,[]_l}\,\eta_{H_2O\,[]_l} - n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{H_2O\,[]_l}$		3. $n_{H_2O\,[]_g} = n^0_{H_2O\,[]_l} - n_{H_2O,T\,[]_l} - n_{NH_4Cl\,[]_l}$
4. $n''_{A\,[]_g} = n^0_{A''\,[]_g}$		4. $n_{A''\,[]_g} = n^0_{A''[]_g}$
$n_{[]_g} = n^0_{[]_g} - n^0_{CO_2[]_g}\,\eta_{CO_2[]_g} + n^0_{NH_3[]_l}\,\eta_{NH_3[]_l} + n^0_{H_2O}\,\eta_{H_2O[]_l} -$		$n_{[]_g} = n^0_{[]_g} + n^0_{CO_2[]_l} + n^0_{NH_3\,[]_l} + n^0_{H_2O\,[]_l} - n_{CO_2,T\,[]_l} -$
$- n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NH_3\,[]_l} - n^0_{NaCl\,[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{H_2O[]_l}$		$- n_{NH_3,T\,[]_l} - n_{H_2O,T\,[]_l} - 3n_{NH_4Cl\,[]_l}$

a	Solid phase	*b*
$n_{[]_s} = n_{NaHCO_3\,[]_s} = n^0_{NaCl}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NaHCO_3\,[]_l}$		$n_{[]_s} = n_{NaHCO_3[]_s} = n_{NH_4Cl\,[]_l} - n_{NaHCO_3\,[]_l}$
$n_T = n^0_T - 2\,n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl}$		$n_T = n^0_T - 2n_{NH_4Cl[]_l}$

The form *a*, indicated in Table 3, represent the equations expressed by means of transformation degrees and form *b* those expressed by concentrations. For passing from the balance equations, written by means of five transformation degrees, at those written by means of concentrations of the five components in liquid phase, the following transformation relationships were used :

$$n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl} = n_{NH_4Cl[]_l},$$

$$n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NaHCO_3[]_l} = n_{NH_4Cl[]_l} - n_{NaHCO_3[]_l},$$

$$n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{NH_3[]_l} - n^0_{NH_3[]_l}\,\eta_{NH_3[]_l} = n_{NH_3,T[]_l} - n^0_{NH_3[]_l} + n_{NH_4Cl[]_l},$$

$$n^0_{NaCl[]_l}\,\eta_{NaCl}\,\eta_{H_2O[]_l} - n^0_{H_2O[]_l}\,\eta_{H_2O[]_l} = n_{H_2O,T[]_l} - n^0_{H_2O[]_l} + n_{NH_4Cl[]_l},$$

$$n^0_{CO_2[]_g}\,\eta_{CO_2[]_g} = n_{CO_2,T[]_l} + n_{NH_4Cl[]_l} - n^0_{CO_2[]_l}.$$

After an adequate transformation the relationships from Table 3 may be expressed in the most convenient form represented in Table 4.

3. The Real Balance Equations Development

In the industrial installations of soda ash is usually measured, for the carbonating process control, the concentrations of some certain components expressed in normal divisions [8], [9]. For the real balances elaboration, on the basis of the equations from Table 4, appears the necessity of the measurement of the following components content, in the liquid phase : ammonium chloride, carbon dioxide, chlorine, total ammonia and natrium. The number of moles of each mentioned component, is defined, taking into account the characteristic equation (1), as follows :

$$n_{NH_4Cl} = n_{NH_4Cl[]_l}, \quad n_{CO_2,T} = n_{CO_2[]_l} + n_{NaHCO_3[]_l},$$

$$n_{Cl,T} = n_{NH_4Cl[]_l} + n_{NaCl[]_l}, \quad n_{NH_3,T} = n_{NH_4Cl[]_l} + n_{NH_3[]_l},$$

$$n_{Na,T} = n_{NaCl[]_l} + n_{NaHCO_3[]_l}.$$

Then, the concentrations of liquid phase components, in normal divisions, may be expressed by the relationships :

$$C_{NH_4Cl[]_{l(D)}} = C_{NH_4Cl(D)}, \quad C_{NaHCO_3[]_{l(D)}} = C_{Na,T(D)} - C_{Cl,T(D)} + C_{NH_4Cl(D)},$$

$$C_{NaCl[]_{l(D)}} = C_{Cl,T(D)} - C_{NH_4Cl(D)},$$

$$C_{CO_2[]_{l(D)}} = C_{CO_2,T(D)} - 2C_{Na,T(D)} + 2C_{Cl,T(D)} - C_{NH_4Cl(D)},$$

$$C_{NH_3[]_{l(D)}} = C_{NH_3,T(D)} - C_{NH_4Cl(D)}$$

Table 4

The Balance Equations

Liquid phase
1. $m_{NH_4Cl\,\square_l} = m_{\square_l}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}$
2. $m_{NaHCO_3\,\square_l} = m_{\square_l}\,\bar{x}_{NaHCO_3\,\square_l}$
3. $m_{NaCl\,\square_l} = m^0_{\square_l}\,\bar{x}^0_{NaCl\,\square_l} - \frac{M_{NaCl}}{M_{NH_4Cl}}\,m_{\square_l}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}$
4. $m_{CO_2\,\square_l} = m_{\square_l}\,\bar{x}_{CO_2,T\,\square_l}$
5. $m_{NH_3\,\square_l} = m_{\square_l}\,\bar{x}_{NH_3,T\,\square_l}$
6. $m_{H_2O\,\square_l} = m_{\square_l}\,\bar{x}_{H_2O,T\,\square_l}$
$m_{\square_l} = m^0_{\square_l}\,\bar{x}^0_{NaCl\,\square_l} + m_{\square_l}\left[\left(1 - \frac{M_{NaCl}}{M_{NH_4Cl}}\right)\bar{x}_{NH_4Cl} + \bar{x}_{NaHCO_3\,\square_l} + \bar{x}_{CO_2,T\,\square_l} + x_{NH_3,T\,\square_l} + \bar{x}_{N_2O,T\,\square_l}\right]$
Gaseous phase
$m_{CO_3\,\square_g} = m^0_{CO_2\,\square_9} + m^0_{\square_l}\,\bar{x}_{CO_2\,\square_l} - m_{\square_l}\left(\bar{x}_{CO_2,T\,\square_l} + \frac{M_{CO_2}}{M_{NH_4Cl}}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}\right)$
$m_{NH_2\,\square_g} = m^0_{\square_l}\,\bar{x}^0_{NH_3\,\square_l} - m_{\square_l}\left(\bar{x}_{NH_3,T\,\square_l} + \frac{M_{NH_3}}{M_{NH_4Cl}}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}\right)$
$m_{H_2O\,\square_g} = m^0_{\square_l}\,\bar{x}^0_{H_2O\,\square_l} - m_{\square_l}\left(\bar{x}_{H_2O,T\,\square_l} + \frac{M_{H_2O}}{M_{NH_4Cl}}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}\right)$
$m_{A''\,\square_g} = m^0_{A''\,\square_g}$
$m_{\square_g} = m^0_{\square_g} + m^0_{\square_l}\left(\bar{x}^0_{CO_2\,\square_l} + \bar{x}^0_{NH_3\,\square_l} + \bar{x}^0_{H_2O\,\square_l}\right) - m_{\square_l}\left[\bar{x}_{CO_2,T\,\square_l} + \bar{x}_{NH_3,T\,\square_l} + \bar{x}_{H_2O,T\,\square_l} + \frac{M_{CO_2} + M_{NH_3} + M_{H_2O}}{M_{NH_4Cl}}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}\right]$
Solid phase
$m_{NaHCO_3\,\square_s} = \frac{M_{NaHCO_3}}{M_{NH_4Cl}}\,m_{\square_l}\,\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l} - m_{\square_l}\,\bar{x}_{NaHCO_3\,\square_l}$
$m_T = m^0_T + m_{\square_l}\left[1 - \frac{M_{NaCl} + M_{CO_2} + M_{NH_3} + M_{H_2O} - M_{NaHCO_3}}{M_{NH_4Cl}}\right]\bar{x}_{NH_4Cl\,\square_l}$

and, finally, the mass fractions of the components in the liquid phase may be calculated as follows:

$$\bar{x}_{NH_4Cl[]_l} = \frac{M_{NH_4Cl}}{20\rho_{[]_l}} C_{NH_4Cl(D)}, \quad \bar{x}_{NaHCO_3[]_l} = \frac{M_{NaHCO_3}}{20\rho_{[]_l}} C_{NaHCO_3(D)},$$

$$\bar{x}_{NaCl[]_l} = \frac{M_{NaCl}}{20\rho_{[]_l}} C_{NaCl(D)}, \quad \bar{x}_{CO_2[]_l} = \frac{M_{CO_2}}{2.20\rho_{[]_l}} C_{CO_2(D)},$$

$$\bar{x}_{NH_3[]_l} = \frac{M_{NH_3}}{20\rho_{[]_l}} C_{NH_3(D)},$$

$$\bar{x}_{H_2O[]_l} = 1 - (\bar{x}_{NH_4Cl[]_l} + \bar{x}_{NaHCO_3[]_l} + \bar{x}_{NaCl[]_l} + \bar{x}_{CO_2[]_l} + \bar{x}_{NH_3[]_l}).$$

In a continous pilot plant sistematically were taken samples corresponding to the inlet and the outlet of the phases in the overall carbonating process and the values of the mentioned magnitudes were determined, namely: $C_{NH_4Cl(D)}$, $C_{CO_2,T(D)}$, $C_{Cl,T(D)}$, $C_{NH_3,T(D)}$, $C_{Na,T(D)}$. As an example, in Fig. 1 is represented the diagram $C_{A_i} - \tau$ obtained in a 23 days period, on the basis of the liquid phase samples taken at the discharge from precipitation columns. For concentrations determination, the analysis method described in literature were used [8].

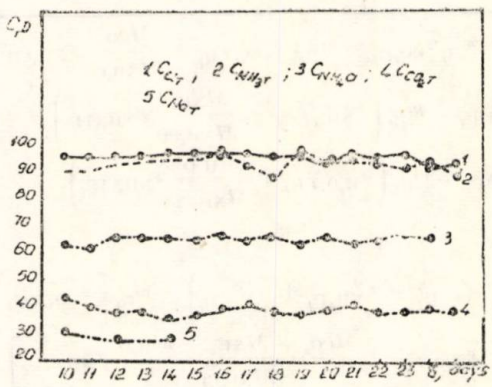


Fig. 1 — The diagram $C_{A_i} - \tau$

The values of concentrations utilized in calculations were the result of some statistical determinations to obtain the mean values.

In Table 5 is pointed out, for exemplification, a real material balance of the entire carbonating process, carried out in the mentioned pilot plant.

The theoretical balance is elaborated using the same procedure. The values of the five components are determined, in this case, by means of the equilibrium diagrams.

Table 5

The Real Material Balance of Carbonating Process.

$V^0_{\tau[]_l} = 157$ m³/h, $C^0_{Cl,T[]_l} = 89{,}4(D)$, $C^0_{CO_2,T[]_l} = 38{,}1(D)$, $C_{Cl,T[]_l} = 95{,}5(D)$,

$C_{CO_2,\,T[]_l} = 38{,}3(D)$, $\rho^0_{[]_l} = 1\,185$ kg/m³, $C^0_{NH_3,T[]_l} = 100(D)$, $\rho_{[]_l} = 1\,130$ kg/m³,

$C_{NH_3,T[]_l} = 92{,}8(D)$, $C_{NH_4Cl,T[]_l} = 65{,}8(D)$, $C_{Na,T[]_l} = 32{,}8(D)$.

Phase	Component	Admitted materials		Evacuated materials	
		$\bar{x}^0_{Ai}$	m^0_{Ai}, [t/h]	$\bar{x}_{Ai}$	m_{Ai}, [t/h]
Liquid	NaCl	0.2207	41.06	0.0769	12.688
	NH_4Cl	—	—	0.156	25.76
	$NaHCO_3$	—	—	0.0110	1.815
	NH_3	0.0717	13.339	0.020	3.3
	CO_2	0.0353	6.567	0.031	5.11
	H_2O	0.6723	125.078	0.7051	116.325
	Total	1.00	186.045	1.00	165.0
Gas	CO_2	—	$m^0_{CO_2[]_g}$	—	$m_{CO_2[]_g} = m^0_{CO_2[]_g} - 19.678$
	NH_3	—	—	—	2.0699
	H_2O	—	—	—	0.503
	Inert	—	$m^0_{A''[]_g}$	—	$m_{A''[]_g} = m^0_{A''[]_g}$
	Total	—	$m^0_{[]_g} = m^0_{CO_2[]_g} + m^0_{A''[]_g}$	—	$m_{[]_g} = m^0_{[]_g} - 17.4$
Solid	$NaHCO_3$	—	—	—	38.61
	Total	$m^0_T = m^0_{[]_g} + 186.045$		$m_T = m^0_{[]_g} + 186.14$	

4. Conclusions

1. The independent elementary processes can be established taking into account the intermediate compounds. On the basis of such processes, the balance algebraic equations of the components and the phases in entire carbonating process, were elaborated.

2. By means of obtained algebraic equations, the real balances were elaborated and the ways of the theoretical balances obtaining, were pointed out.

3. It is evident that the elaboration of the balances represent an important instrument in the scientific management of the process.

Notations

n — number of moles,
x — mole fraction,
$\bar{x}$ — mass fraction,

R — carbonating degree,
η — transforming degree,
C_{A_i} — concentration, [mol/l],
$C_{A_{(n)_l}}$ — concentration, [normal divisions /l],
ρ — density, [kg/m^3],
τ — time,
l, s, g — liquid, solid, gas,
[ ] — phase symbol,
0 — initial value.

Received, June 7, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic Substances
Technology and Building Materials

REFERENCES

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice*. EDP, Buc., 1972, 59
2. Stajszczyk M., Grabic-Koska W., Przem. Chem., **50**, 795 (1971).
3. Микулин Т. И., Тр. всесоюз. инст. содов. промыш., 137 (1949).
4. Викторов М., М., *Графические расчеты в технологии неорганических веществ*. Изд. Химия, Л., 1972, 242.
5. Koneczny H., Bolinski L., Przem. Chem., **50**, 657 (1971).
6. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **IV (VIII)**, *3—4*, 135 (1958).
7. Те-Пан-Го, *Производство соды*. Госхимиздат, М., 1948, 149.
8. Peteu I., Dumitriu N., *Tehnologia sodei*. EDP, Buc., 1967, 38.

UTILIZAREA BILANŢURILOR TEORETICE ŞI REALE PENTRU CONTROLUL PROCESULUI DE CARBONATARE DIN INDUSTRIA SODEI AMONIACALE

(Rezumat)

Se prezintă, pe baza unei metode originale, sistemul ecuaţiilor algebrice de bilanţ — pe componente şi faze — specifice procesului de carbonatare. Se precizează mărimile care trebuie determinate experimental şi se indică metodica întocmirii bilanţurilor teoretice şi reale de masă în procesul menţionat.

Se evidenţiază faptul că întocmirea sistematică a bilanţurilor teoretice şi reale reprezintă un instrument eficace în conducerea ştiinţifică a procesului de carbonatare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.022 ; 621.928 ; 66.074.378.3

STOICHIOMETRIA PROCESULUI DE SEPARARE PRIN ABSORBȚIE A TRIOXIDULUI DE SULF (II)

DE

I. BALASANIAN și I. GRIGORIU

1. Introducere

În lucrarea [1] s-au tratat aspectele legate de stoichiometria procesului de separare prin absorbție a trioxidului de sulf cu formarea soluțiilor de acid sulfuric. Luînd în considerație modelul de contact, regimul termic și mărimile care se măsoară în mod curent pe instalațiile industriale, în prezenta lucrare se stabilesc relațiile stoichiometrice de bilanț de masă și termic pentru procesul de separare prin absorbție a trioxidului de sulf cu formarea soluțiilor de oleum.

2. Relații stoichiometrice de bilanț de masă

Procesul de absorbție cu formarea oleumului aparține procesului fizic tip dizolvare, ecuația caracteristică fiind de forma [2]:

$$(1) \quad [SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + SO_3]_l \rightarrow [SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + SO_3]_l.$$

Procesul de transformare implicat este numai dizolvarea:

$$(2) \quad SO_{3\square_g} \rightleftarrows SO_{3\square_l}.$$

Pentru stabilirea ecuațiilor de bilanț se ia în considerare transformarea (2). Ca urmare, gradul de absorbție este definit prin relația:

$$(3) \quad \eta_{SO_3} = \frac{n^0_{SO_3\square_g} - n_{SO_3\square_g}}{n^0_{SO_3\square_g}} = \frac{n_{SO_3L\square_l} - n^0_{SO_3L\square_l}}{n^0_{SO_3\square_g}},$$

de unde se obțin următoarele ecuații generale de bilanț de masă:

$$(4) \quad n_{SO_3\square_g} = n^0_{SO_3\square_g}(1 - \eta_{SO_3}), \quad n_{SO_3L\square_l} = n^0_{SO_3L\square_l} + n^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3}.$$

Faza gazoasă inițială corespunde ieșirii din reactorul de contact și ca urmare relațiile stoichiometrice au forma sistemelor (7) și (8) din [1].

Relațiile stoichiometrice referitoare la faza lichidă inițială se pot scrie sub forma masei:

$$(5)\qquad \begin{cases} m^0_{\square_l} = m^0_{H_2SO_4\square_l} + m^0_{SO_3L\square_l} = V^0_{\square_l}\,\rho^0_{\square_l}, \\ m^0_{H_2SO_4\square_l} = (1 - \bar{x}^0_{SO_3L})\, m^0_{\square_l}, \\ m^0_{SO_3L\square_l} = \bar{x}^0_{SO_3L} m^0_{\square_l} \end{cases}$$

și sub forma numărului de moli:

$$(6)\qquad \begin{cases} n^0_{\square_l} = n^0_{H_2SO_4\square_l} + n^0_{SO_3L\square_l} \\ n^0_{SO_3L\square_l} = \bar{x}^0_{SO_3L} m^0_{\square_l}/M_{SO_3} = 0{,}0125\,\bar{x}^0_{SO_3L} m^0_{\square_l}, \\ n^0_{H_2SO_4\square_l} = (1 - \bar{x}^0_{SO_3L})\, m^0_{\square_l}/M_{H_2SO_4} = 0{,}0102(1 - \bar{x}^0_{SO_3L})\, m^0_{\square_l}, \\ n^0_{\square_l} = m^0_{\square_l}\,(0{,}0102 - 0{,}0023\,\bar{x}^0_{SO_3L}). \end{cases}$$

Luînd în considerație ecuația caracteristică (1) și ecuațiile generale de bilanț (4), pentru faza gazoasă finală se obțin ecuații asemănătoare cu sistemele (11)...(13) din [1]. Sistemul (13) permite stabilirea expresiei pentru calculul gradului de transformare:

$$\eta_{SO_3} = \frac{x^0_{SO_3\square_g} - x_{SO_3\square_g}}{x^0_{SO_3\square_g}(1 - x_{SO_3\square_g})}.$$

Pentru faza lichidă finală se poate scrie:

$$(7)\qquad \begin{cases} n_{\square_l} = n_{H_2SO_4\square_l} + n_{SO_3L\square_l}, \\ n_{H_2SO_4\square_l} = n^0_{H_2SO_4\square_l}, \\ n_{SO_3L\square_l} = n^0_{SO_3L\square_l} + n^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3} = \\ \qquad = 0{,}0125\,\bar{x}^0_{SO_3L} m^0_{\square_l} + 0{,}04464\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}, \\ n_{\square_l} = n^0_{\square_l} + 0{,}04464\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}, \end{cases}$$

$$(8)\qquad \begin{cases} m_{\square_l} = m_{H_2SO_4\square_l} + m_{SO_3L\square_l}, \\ m_{H_2SO_4\square_l} = m^0_{H_2SO_4\square_l}, \\ m_{SO_3L\square_l} = M_{SO_3} n_{SO_3L\square_l} = m^0_{SO_3L\square_l} + 3{,}5712\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}, \\ m_{\square_l} = m^0_{\square_l} + 3{,}5712\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}, \\ \bar{x}_{SO_3L} = \dfrac{m_{SO_3L\square_l}}{m_{\square_l}} = \dfrac{\bar{x}^0_{SO_3L} m^0_{\square_l} + 3{,}5712\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}}{m^0_{\square_l} + 3{,}5712\,x^0_{SO_3} V^0_{\square_g}\eta_{SO_3}}. \end{cases}$$

Tabelul 1

		Intrare kj/h	Ieșire kj/h
Relații stoichiometrice pentru turnul de oleum	Faza gazoasă	$Q^1_{\square_g} = m^1_{\square_g} C^1_{p\,\square_g} (T^1_{\square_g} - 273{,}16)$ $C^1_{p\square_g} = C^1_{mp\,\square_g} / M^1_{\square_g}$, [kj/kg$_{\square_g}$ · grd] $C^1_{mp\,\square_g} = x^1_{SO_2} C^1_{mp\,SO_2} + x^1_{SO_3} C^1_{mp\,SO_3} + x^1_{O_2} C^1_{mp\,O_2} + x^1_{N_2} C^1_{mp\,N_2}$ $C^1_{mp\,Ai} = f(T^1_{\square_g})$, [kj/kmo / grd]	$Q^2_{\square_g} = m^2_{\square_g} C^2_{p\,\square_g} (T^2_{\square_g} - 273{,}16)$ $C^2_{p\,\square_g} = C^2_{mp\,\square_g} / M^2_{\square_g}$, [kj/kg$_{\square_g}$.grd] $C^2_{mp\,\square_g} = x^2_{SO_2} C^2_{mp\,SO_2} + x^2_{SO_3} C^2_{mp\,SO_3} + x^2_{O_2} C^2_{mp\,O_2} + x^2_{N_2} C^2_{mp\,N_2}$ $C^2_{mp\,Ai} = f(T^2_{\square_g})$, [kj/kmol/ grd]
	Faza lichidă	$Q^1_{\square_l} = m^1_{\square_l} C^1_{p\,\square_l} (T^1_{\square_l} - 273{,}16)$ $C^1_{p\,\square_l} = f(T^1_{\square_l}, \bar{x}^1_{SO_3L})$, [kj/kg$_{\square_l}$.grd]	$Q^2_{\square_l} = m^2_{\square_l} C^2_{p\square_l} (T^2_{\square_l} - 273{,}16)$ $C^2_{p\,\square_l} = f(T^2_{\square_l}, \bar{x}^2_{SO_3L})$, [kj/kg$_{\square_l}$.grd]
	Căldură degajată, pierderi	$Q^1_{deg} = 0{,}04464\, x^1_{SO_3} V^1_{\square_g} \eta_1 [(-\Delta H_{c_{SO_3}}) - (-\Delta H^1_{dil.\bar{x}^2_{SO_3L}})] + m^1_{\square_l} \left(\frac{\bar{x}^1_{SO_3L}}{M_{SO_3}} + \frac{1 - \bar{x}^1_{SO_3L}}{M_{H_2SO_4}} \right) (-\Delta H^1_{dil\,\bar{x}^1_{SO_3}}) - (-\Delta H^1_{dil\,\bar{x}^2_{SO_3L}})] =$ $= m^1_{\square_l} \left(\frac{\bar{x}^1_{SO_3L}}{M_{SO_3}} + \frac{1 - \bar{x}^1_{SO_3L}}{M_{H_2SO_4}} \right) [(-\Delta H^1_{IF\,\bar{x}^1_{SO_3L}}) - (-\Delta H^1_{IF\,\bar{x}^2_{SO_3L}})] - 0{,}04464\, x^1_{SO_3} V^1_{\square_g} \eta_1 (-\Delta H^1_{IF\,\bar{x}^2_{SO_3L}})$ $Q^1_p = \frac{\%}{100} Q^1_{deg}$	
Relații stoichiometrice pentru turnul de acid sulfuric	Faza gazoasă	$Q^4_{\square_g} = m^4_{\square_g} C^4_{p\,\square_g} (T^4_{\square_g} - 273{,}16)$ $C^4_{p\,\square_g} = C^4_{mp\,\square_g} / M^4_{\square_g}$, [kj/kg$_{\square_g}$.grd] $C^4_{mp\,\square_g} = C^4_{mp\,SO_2} x^4_{SO_2} + C^4_{mp\,SO_3} x^4_{SO_3} + C^4_{mp\,O_2} x^4_{O_2} + C^4_{mp\,N_2} x^4_{N_2}$ $C^4_{mp\,Ai} = f(T^4_{\square_g})$, [kj/kmol.grd] $M^4_{\square_g} = M_{SO_2} x^4_{SO_2} + M_{SO_3} x^4_{SO_3} + M_{O_2} x^4_{O_2} + M_{N_2} x^4_{N_2}$	$Q^5_{\square_g} = m^5_{\square_g} C^5_{p\square_g} (T^5_{\square_g} - 273{,}16)$ $C^5_{p\,\square_g} = C^5_{mp\,\square_g} / M^5_{\square_g}$, [kj/kg$_{\square_g}$.grd] $C^5_{mp\,\square_g} = C^5_{mp\,SO_2} x^5_{SO_2} + C^5_{mp\,SO_3} x^5_{SO_3} + C^5_{mp\,O_2} x^5_{O_2} + C^5_{mp\,N_2} x^5_{N_2}$ $C^5_{mp\,Ai} = f(T^5_{\square_g})$, [kj/kmol.grd] $M^5_{\square_g} = M_{SO_2} x^5_{SO_2} + M_{SO_3} x^5_{SO_3} + M_{O_2} x^5_{O_2} + M_{N_2} x^5_{N_2}$
	Faza lichidă	$Q^4_{\square_l} = m^4_{\square_l} C^4_{p\square_l} (T^4_{\square_l} - 273{,}16)$ $C^4_{p\,\square_l} = f(T^4_{\square_l}, \bar{x}^4_{H_2SO_4})$, [kj/kg$_{\square_l}$.grd]	$Q^5_{\square_l} = m^5_{\square_l} C^5_{p\,\square_l} (T^5_{\square_l} - 273{,}16)$ $C^5_{p\,\square_l} = f(T^5_{\square_l}, \bar{x}^5_{H_2SO_4})$, [kj/kg$_{\square_l}$.grd]
	Căldura degajată, pierderi	$Q^2_{deg} = 5\,825{,}79\, x^4_{SO_3} V^4_{\square_g} \eta_3 + \frac{1}{M_{H_2SO_4}} [(-\Delta H_{dil\,\bar{x}^4_{H_2SO_4}}) m^4_{\square_l} \bar{x}^4_{H_2SO_4} - (-\Delta H_{dil\,\bar{x}^5_{H_2SO_4}}) m^5_{\square_l} \bar{x}^5_{H_2SO_4}] =$ $= x^4_{SO_3} V^4_{\square_g} \eta_3 \left[(5\,825{,}79 - 3{,}5712(-\Delta H_{dil\,\bar{x}^5_{H_2SO_4}}) \frac{\bar{x}^5_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}} \right] + \frac{m^4_{\square_l}}{M_{H_2SO_4}} (-\Delta H_{dil\,\bar{x}^4_{H_2SO_4}}) \bar{x}^4_{H_2SO_4} - (-\Delta H_{dil\,\bar{x}^5_{H_2SO_4}}) \bar{x}^5_{H_2SO_4}]$ $Q^2_p = \frac{\%}{100} Q^2_{deg}$	

3. Relaţii stoichiometrice de bilanţ termic

Deoarece procesul se desfăşoară adiabatic, ecuaţia generală a bilanţului termic poate fi scrisă sub forma:

$$Q^0_{[]_g} + Q^0_{[]_l} + Q_{\text{deg}} = Q_{[]_g} + Q_{[]_l} + Q_P \,. \tag{9}$$

Pentru calculul termenului Q_{deg}, alături de ecuaţia (2) trebuie luat în consideraţie şi procesul de concentrare a soluţiei de oleum caracterizat prin ecuaţia caracteristică:

$$[H_2SO_4 + SO_3]_{l,\bar{x}^0_{SO_3L}} + [SO_3]_l \rightarrow [H_2SO_4 + SO_3]_{l,\bar{x}_{SO_3L}} \,. \tag{10}$$

În aceste condiţii se poate scrie pe baza ecuaţiilor (2) şi (10):

$$\left\{\begin{aligned}
&Q_{\text{deg}} = (-\Delta H_{c_{SO_3}})\, n^0_{SO_3[]_g}\, \eta_{SO_3} + Q'_c, \quad Q'_c = Q'_{\text{dil}\,\bar{x}^0} - Q'_{\text{dil}\,\bar{x}}\,,\\
&Q_{\text{dil}\,\bar{x}^0} = (-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}^0})\, n^0_{SO_3[]_l}\,, \quad Q'_{\text{dil}\,\bar{x}} = (-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}})\, n_{SO_3[]_l}\,,\\
&(-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}}) = f(T,\ \bar{x}_{SO_3L}), \quad (-\Delta H_{c_{SO_3}}) = f(T),\\
&n^0_{SO_3[]_l} = m^0_{[]_l}\left(\frac{\bar{x}^0_{SO_3L}}{M_{SO_3}} + \frac{1-\bar{x}^0_{SO_3L}}{M_{H_2SO_4}}\right),\\
&n_{SO_3[]_l} = n^0_{SO_3[]_l} + n^0_{SO_3[]_g}\,\eta_{SO_3}\,,\\
&Q_{\text{deg}} = 0{,}04464\ \alpha^0_{SO_3}\, V^0_{[]_g}\, \eta_{SO_3}[(-\Delta H_{c_{SO_3}}) - (-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}})] +\\
&\quad + m^0_{[]_l}\left(\frac{\bar{x}^0_{SO_3L}}{M_{SO_3}} + \frac{1-\bar{x}^0_{SO_3L}}{M_{H_2SO_4}}\right)[(-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}^0}) - (-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}})]
\end{aligned}\right. \tag{11}$$

sau pe baza ecuaţiei (1):

$$\left\{\begin{aligned}
&Q_{\text{deg}} = Q'_{\text{IF}\,\bar{x}^0} - Q'_{\text{IF}\,\bar{x}}\,,\\
&Q'_{\text{IF}\,\bar{x}^0} = (-H'_{\text{IF}\,\bar{x}^0})\, n^0_{SO_3[]_l}\,, \quad Q'_{\text{IF}\,\bar{x}} = (-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}})\, n_{SO_3[]_l}\,,\\
&(-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}}) = f(T,\ \bar{x}_{SO_3L}), \quad Q_{\text{deg}} = m^0_{[]_l}\left(\frac{\bar{x}_{SO_3L}}{M_{SO_3}} + \frac{1-\bar{x}_{SO_3L}}{M_{H_2SO_4}}\right)\times\\
&\times[(-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}^0}) - (-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}})] - 0{,}04464\ (-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}})\, \alpha^0_{SO_3}\, V^0_{[]_g}\, \eta_{SO_3}\,.
\end{aligned}\right. \tag{12}$$

Pentru mărimile $(-\Delta H_{c_{SO_3}})$, $(-\Delta H'_{\text{dil}\,\bar{x}_{SO_3L}})$, $(-\Delta H'_{\text{IF}\,\bar{x}_{SO_3L}})$, se găsesc date experimentale în [3].

Ecuaţiile algebrice de bilanţ termic concretizate pe faze şi componenţi sînt redate în tabelul 1.

4. Concluzii

1. Rezolvarea ecuaţiilor stabilite în §§ **2** şi **3** necesită: cunoaşterea debitului şi compoziţiei fazei gazoase care intră la absorbţie; debitului şi compoziţiei fazei lichide care intră la absorbţie sau compoziţia fazei li-

chide care intră și iese de la absorbție ; conținutul în trioxid de sulf al fazei gazoase care părăsește instalația, precum și temperaturile tuturor fazelor care ies și intră în proces.

2. În instalațiile industriale nu se măsoară, însă, toate mărimile indicate mai sus, necesare întocmirii bilanțurilor de masă și termic (fig. 1). Pentru a compensa insuficiența mărimilor măsurate este necesar să se folosească mărimile măsurate în procesul de oxidare a SO_2 și să se introducă în plus măsurarea concentrației fazelor lichidă și gazoasă finale. În aceste condiții sistemele ecuațiilor algebrice de bilanț de masă și termic devin compatibile și determinate.

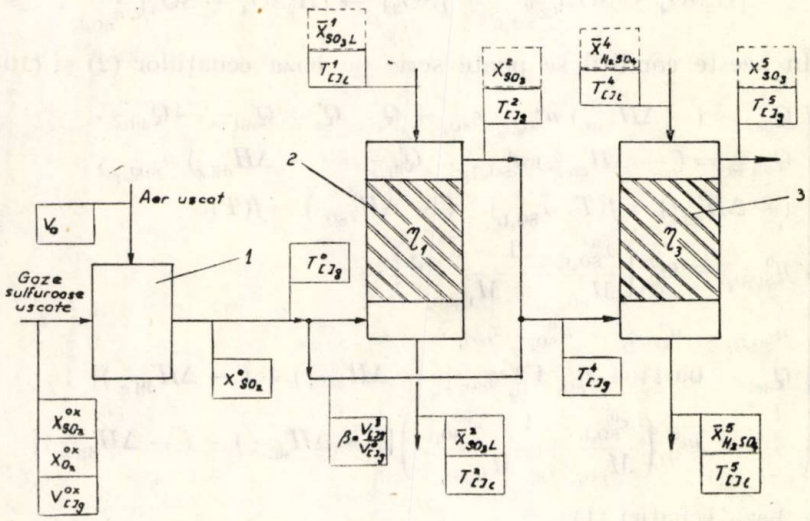


Fig. 1. — Schema cu locul și parametrii necesari de măsurat pentru stoichiometria procesului : *1* — reactor contact, *2* — turn de oleum, *3* — turn de acid sulfuric ;

— mărimi care se măsoară în instalație,

— mărimi care nu se măsoară, dar necesare în stoichiometria procesului.

3. Tabelele 2 și 3 cuprind sistemele de ecuații algebrice de bilanț de masă luînd în considerație mărimile măsurate într-o instalație de separare a trioxidului de sulf cu obținerea de oleum și acid sulfuric.

4. Cînd răcirea gazelor sulfuroase în reactorul de contact se realizează direct prin introducerea de aer, relațiile pentru calculul compoziției inițiale în procesul de oxidare sînt aceleași ca în [1]. De asemenea, calculul gradelor de transformare a SO_3 la echilibru, în cele două trepte de separare, presupune aceleași condiții ca în [1].

Notații

$m_{\square_i}$ — debitul masic de fază i, [k/gh],

$n_{\square_i}$ — debitul molar de fază i, [kmoli/h],

Tabelul 2

	Intrare	Ieșire
Relații referitoare la faza gazoasă	$V^1_{\square g} = V^0_{\square g}(1-\beta) = V^{0x}_{\square g}(1-0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $V^1_{SO_2} = x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}(1-\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $\quad V^1_{O_2} = (x^{0x}_{O_2} - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})(1-\beta)\,V^{0x}_{\square g}$ $V^1_{SO_3} = x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}(1-\beta)$ $\quad V^1_{N_2} = (1 - x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{O_2})(1-\beta)V^{0x}_{\square g}$ $n^1_{\square g} = V^1_{\square g}/V_{m\square g} = 0{,}04464\,V^{0x}_{\square g}(1-0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $n^1_{SO_2} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}(1-\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $\quad n^1_{O_2} = 0{,}04464(x^{0x}_{O_2} - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})(1-\beta)V^{0x}_{\square g}$ $n^1_{SO_3} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}(1-\beta)$ $\quad n^1_{N_2} = 0{,}04464(1 - x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{O_2})(1-\beta)\,V^{0x}_{\square g}$ $m^1_{\square g} = n^1_{\square g} M^1_{\square g} = (1{,}2499 + 1{,}6\,x^{0x}_{SO_2} + 0{,}17858\,x^{0x}_{O_2})(1-\beta)V^{0x}_{\square g}$ $m^1_{SO_2} = 2{,}857\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}(1-\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $\quad m^1_{O_2} = 1{,}42848\,V^{0x}_{\square g}(x^{0x}_{O_2} - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})(1-\beta)$ $m^1_{SO_3} = 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}(1-\beta)$ $\quad m^1_{N_2} = 1{,}2499\,V^{0x}_{\square g}(1 - x^{0x}_{O_2} - x^{0x}_{SO_2})(1-\beta)$ $x^1_{SO_2} = x^0_{SO_2} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}(1-\eta_{SO_2})}{1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $\quad x^1_{O_2} = x^0_{O_2} = \dfrac{x^{0x}_{O_2} - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $x^1_{SO_3} = x^0_{SO_3} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$ $\quad x^1_{N_2} = x^0_{N_2} = \dfrac{1 - x^{0x}_{O_2} - x^{0x}_{SO_2}}{1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}$	$V^2_{\square g} = V^1_{\square g}(1 - x^1_{SO_3}\eta_{i1}) = V^{0x}_{\square g}(1-\beta)\,[(1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{i1}]$ $V^2_{SO_2} = V^1_{SO_2}$ $\quad V^2_{O_2} = V^1_{O_2}$ $\quad V^2_{N_2} = V^1_{N_2}$ $V^2_{SO_3} = x^1_{SO_3} V^1_{\square g}(1-\eta_{i1}) = x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}(1-\beta)\,\eta_{SO_2}(1-\eta_{i1})$ $n^2_{\square g} = V^2_{\square g}/V_{m\square g} = 0{,}04464\,V^{0x}_{\square g}(1-\beta)\,[(1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{i1}]$ $n^2_{SO_2} = n^1_{SO_2}$ $\quad n^2_{O_2} = n^1_{O_2}$ $\quad n^2_{N_2} = n^1_{N_2}$ $n^2_{SO_3} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}(1-\beta)(1-\eta_{i1})$ $m^2_{\square g} = n^2_{\square g} M^2_{\square g} = (1{,}2499 + 1{,}6\,x^{0x}_{SO_2} + 0{,}17858\,x^{0x}_{O_2} - 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{i1})(1-\beta)\,V^{0x}_{\square g}$ $m^2_{SO_2} = m^1_{SO_2}$ $\quad m^2_{O_2} = m^1_{O_2}$ $\quad m^2_{N_2} = m^1_{N_2}$ $m^2_{SO_3} = 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}(1-\beta)(1-\eta_{i1})$ $x^2_{SO_2} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}(1-\eta_{SO_2})}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_{i1})}$ $\quad x^2_{SO_3} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(1-\eta_{i1})}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_{i1})}$ $\quad x^2_{N_2} = \dfrac{1 - x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{02}}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_{i1})}$ $x^2_{O_2} = \dfrac{x^{0x}_{O_2} - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_{i1})}$ $\quad \eta_{i1} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2} - x^2_{SO_3}(1 - 0{,}5\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})}{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(1 - x^2_{SO_3})}$
Relații referitoare la faza lichidă	$m^1_{\square l} = m^1_{H_2SO_4\square l} + m^1_{SO_3L\square l} = V^1_{\square l}\rho^1_{\square l}$ $m^1_{H_2SO_4\square l} = (1 - \bar{x}^1_{SO_3L})\,m^1_{\square l}$ $m^1_{SO_3L\square l} = \bar{x}^1_{SO_3L} m^1_{\square l}$ $n^1_{\square l} = n^1_{H_2SO_4\square l} + n^1_{SO_3L\square l} = m^1_{\square l}(0{,}0102 - 0{,}0023\,\bar{x}^1_{SO_3L})$ $n^1_{SO_3L\square l} = \bar{x}^1_{SO_3L} m^1_{\square l}/M_{SO_3} = 0{,}0125\,\bar{x}^1_{SO_3L} m^1_{\square l}$ $n^1_{H_2SO_4\square l} = (1 - \bar{x}^1_{SO_3L})\,m^1_{\square l}/M_{H_2SO_4} = 0{,}0102(1 - \bar{x}^1_{SO_3L})m^1_{\square l}$	$m^2_{\square l} = m^2_{H_2SO_4\square l} + m^2_{SO_3L\square l} = m^1_{\square l} + 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{i1} V^{0x}_{\square g}(1-\beta)$ $m^2_{H_2SO_4\square l} = m^1_{H_2SO_4\square l}$ $m^2_{SO_3L\square l} = m^1_{SO_3L\square l} + 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_{i1} V^{0x}_{\square g}(1-\beta)$ $n^2_{\square l} = n^2_{H_2SO_4\square l} + n^2_{SO_3L\square l} = n^1_{\square l} + 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}\eta_{i1}(1-\beta)$ $n^2_{H_2SO_4\square l} = n^1_{H_2SO_4\square l}$ $n^2_{SO_3L\square l} = 0{,}0125\,\bar{x}^1_{SO_3L} m^1_{\square l} + 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}\eta_{i1}(1-\beta)$ $\bar{x}^2_{SO_3L} = \dfrac{\bar{x}^1_{SO_3L} m^1_{\square l} + 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}\eta_{i1}(1-\beta)}{m^1_{\square l} + 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2} V^{0x}_{\square g}\eta_{SO_2}\eta_{i1}(1-\beta)}$

	Intrare	Ieşire
Relaţii referitoare la faza gazoasă	$V^4_{\square_g} = V^3_{\square_g} + V^2_{\square_g} = V^0_{\square_g}[1 - x^0_{SO_2}\eta_2] = V^{0x}_{\square_g}[(1 - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_1(1-\beta)]$ $V^4_{SO_2} = V^0_{SO_2} = x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}(1-\eta_{SO_2})$ $V^4_{O_2} = V^0_{O_2} = (x^{0x}_{O_2} - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})V^{0x}_{\square_g}$ $V^4_{SO_3} = x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)]$ $V^4_{N_2} = V^0_{N_2} = (1 - x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{O_2})V^{0x}_{\square_g}$ $n^4_{\square_g} = 0{,}04464\,V^{0x}_{\square_g}[(1 - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_1(1-\beta)]$ $n^4_{SO_2} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}(1-\eta_{SO_2})$ $n^4_{O_2} = 0{,}04464\,(x^{0x}_{O_2} - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})V^{0x}_{\square_g}$ $n^4_{SO_3} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)]$ $n^4_{N_2} = 0{,}04464(1 - x^{0x}_{O_2} - x^{0x}_{SO_2})V^{0x}_{\square_g}$ $m^4_{\square_g} = n^4_{\square_g}M^4_{\square_g} = [1{,}2499 + 1{,}6\,x^{0x}_{SO_2} + 0{,}17858\,x^{0x}_{O_2} - 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}\eta_1(1-\beta)]V^{0x}_{\square_g}$ $m^4_{SO_2} = 2{,}857\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}(1-\eta_{SO_2})$ $m^4_{O_2} = 1{,}42848\,(x^{0x}_{O_2} - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2})V^{0x}_{\square_g}$ $m^4_{SO_3} = 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)]$ $m^4_{N_2} = 1{,}2499\,(1 - x^{0x}_{O_2} - x^{0x}_{SO_2})V^{0x}_{\square_g}$ $x^4_{SO_2} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}(1-\eta_{SO_2})}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_2)}$ $x^4_{O_2} = \dfrac{x^{0x}_{O_2} - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_2)}$ $x^4_{N_2} = \dfrac{1 - x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{O_2}}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_2)}$ $x^4_{SO_2} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(1-\eta_2)}{1 - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+\eta_2)}$ $\eta_2 = (1-\beta)\eta_1$	$V^5_{\square_g} = V^4_{\square_g}(1 - x^4_{SO_3}\eta_3) = V^{0x}_{\square_g}\{(1 - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}[\eta_3 + \eta_1(1-\beta)(1-\eta_3)]$ $V^5_{SO_4} = V^4_{SO_2}$ $V^5_{O_2} = V^4_{O_2}$ $V^5_{N_2} = V^4_{N_2}$ $V^5_{SO_3} = x^4_{SO_3}V^4_{\square_g}(1-\eta_3) = x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $n^5_{\square_g} = 0{,}04464\,V^{0x}_{\square_g}\{(1 - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\mu_{SO_2}) - x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}[\eta_3 + \eta_1(1-\beta)(1-\eta_3)]\}$ $n^5_{SO_2} = n^4_{SO_2}$ $n^5_{O_2} = n^4_{O_2}$ $n^5_{N_2} = n^4_{N_2}$ $n^5_{SO_3} = 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $m^5_{\square_g} = n^5_{\square_g}M^5_{\square_g} = V^{0x}_{\square_g}\{1{,}2499 + 1{,}6x^{0x}_{SO_2} + 0{,}17858x^{0x}_{O_2} - 3{,}5712x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}[\eta_3+\eta_1(1-\beta)(1-\eta_3)]\}$ $m^5_{SO_2} = m^4_{SO_2}$ $m^5_{O_2} = m^4_{O_2}$ $m^5_{N_2} = m^4_{N_2}$ $m^5_{SO_3} = 3{,}5712x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $x^5_{SO_2} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}(1-\eta_{SO_2})}{1-x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+A)}$ $x^5_{O_2} = \dfrac{x^{0x}_{O_2} - 0{,}5x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}}{1-x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+A)}$ $x^5_{SO_3} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(1-A)}{1-x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+A)}$ $x^5_{N_2} = \dfrac{1-x^{0x}_{SO_2} - x^{0x}_{O_2}}{1-x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(0{,}5+A)}$ $A = \eta_3 + \eta_1(1-\beta)(1-\eta_3) = \eta_3 + \eta_2(1-\eta_3)$ $\eta_3 = \dfrac{x^4_{SO_3} - x^5_{SO_2}}{x^4_{SO_2}(1 - x^5_{SO_3})} = \dfrac{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}[(1 + 0{,}5x^5_{SO_2}) - \eta_2(1 - x^5_{SO_3})] - x^5_{SO_2}}{x^{0x}_{SO_2}\eta_{SO_2}(1 - x^5_{SO_3})(1-\eta_2)}$
Relaţii referitoare la faza lichidă	$m^4_{\square_l} = m^4_{H_2SO_4\square_l} + m^4_{H_2O\square_l} = V^4_{\square_l}\rho^4_{\square_l}$ $m^4_{H_2SO_4\square_l} = \bar{x}^4_{H_2SO_4}m^4_{\square_l}$ $m^4_{H_2O\square_l} = (1 - \bar{x}^4_{H_2SO_4})\,m^4_{\square_l}$ $n^4_{\square_l} = m^4_{\square_l}[0{,}0102\bar{x}^4_{H_2SO_4} + 0{,}0555(1 - \bar{x}^4_{H_2SO_4})]$ $n^4_{H_2SO_4\square_l} = 0{,}0102\bar{x}^4_{H_2SO_4}m^4_{\square_l}$ $n^4_{H_2O\square_l} = 0{,}0555(1 - \bar{x}^4_{H_2SO_4})\,m^4_{\square_l}$	$m^5_{\square_l} = m^5_{H_2SO_4\square_l} + m^5_{H_2O\square_l} = m^4_{\square l} + 3{,}5712x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $m^5_{H_2SO_4\square_l} = m^4_{H_2SO_4\square_l} + 4{,}347x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $m^5_{H_2O\square_l} = m^4_{H_2O\square_l} - 0{,}8035x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $n^5_{\square_l} = n^5_{H_2SO_4\square_l} + n^5_{H_2O\square_l} = n^4_{\square l}$ $n^5_{H_2SO_4\square_l} = n^4_{H_2SO_4\square_l} + 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $n^5_{H_2O\square_l} = n^4_{H_2O\square_l} - 0{,}04464\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)$ $\bar{x}^5_{H_2SO_4} = \dfrac{m^4_{\square_l}\bar{x}^4_{H_2SO_4} + 4{,}3747\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)}{m^4_{\square_l} + 3{,}5712\,x^{0x}_{SO_2}V^{0x}_{\square_g}\eta_{SO_2}[1-\eta_1(1-\beta)](1-\eta_3)}$

$V_{[]_i}$ — debitul volumetric al fazei i, [Nm³/h] sau [m³/h],

$m_{Ai_{[]_i}}$ — debitul masic al componentului Ai din faza i, [kg/h],

$n_{Ai_{[]_i}}$ — debitul molar al componentului Ai din faza i, [kmoli/h],

$V_{Ai_{[]_i}}$ — debitul volumetric al componentului Ai din faza i, [Nm³/h],

x_{Ai} — fracția molară a componentului Ai în faza gazoasă,

$\bar{x}_{Ai}$ — fracția masică a componentului Ai în faza lichidă,

η_{SO_2} — gradul de transformare a SO_2 în procesul de oxidare,

η_{I1}, η_{SO_3} — gradul de separare a SO_3 în procesul de obținere a oleumului,

η_{I2} — gradul de separare a SO_3 înainte de turnul de acid sulfuric,

η_{I3} — gradul de separare a SO_3 în procesul de obținere a acidului sulfuric.

$\rho_{[]_l}$ — densitatea fazei lichide, [kg/m³],

$I_{[]_l}$ — densitatea de stropire a fazei lichide [m³/m² h],

M_{Ai} — masa molară a componentului Ai, [kg/kmol],

$M_{[]_i}$ — masa molară a fazei i, [kg/kmol],

S_R — secțiunea turnului de absorbție, [m²],

D_R — diametrul turnului de absorbție, [m],

Q_{deg} — cantitatea de căldură degajată în proces, [kj/h],

$Q_{[]_i}$ — cantitatea de căldură adusă sau evacuată cu faza i, [kj/h],

$(-\Delta H_{cSO_3})$ — căldura latentă de condensare a SO_3, [kj/kmol],

Q'_c — cantitatea de căldură degajată la concentrarea soluțiilor de oleum prin introducerea de SO_3 lichid, [kj/h],

$Q'_{dil\,\bar{x}}$ — cantitatea de căldură degajată la formarea soluțiilor de oleum de o anumită concentrație din SO_3 lichid și H_2O, [kj/h],

$(-\Delta H'_{dil\,\bar{x}})$ — cantitatea de căldură degajată la formarea soluțiilor de oleum de anumită concentrație din SO_3 lichid și H_2O, [kj/kmol $SO_{3[]_l}$],

$Q'_{IF\,\bar{x}}$ — cantitatea de căldură degajată la formarea soluțiilor de oleum de o anumită concentrație din SO_3 gaz și H_2O, [kj/h],

$(-\Delta H'_{IF\,\bar{x}})$ — cantitatea de căldură degajată la formarea soluțiilor de oleum de o anumită concentrație din SO_3 gaz și H_2O, [kj/kmol $SO_{3[]_l}$.

Indici

$0x$ — mărimi care se referă la intrarea în reactorul de oxidare a SO_2,

0 — mărimi care se referă la intrarea în secția de absorbție,

1 — mărimi care se referă la intrarea în turnul de oleum,

2 — mărimi care se referă la ieșirea din turnul de oleum,

3 — mărimi care se referă la circuitul by-pass al turnului de oleum,

4 — mărimi care se referă la intrarea în turnul de acid sulfuric,

5 — mărimi care se referă la ieșirea din turnul de acid sulfuric,

$[]_l$ — faza lichidă,

$[]_g$ — faza gazoasă,

e — mărimi de echilibru

$'$ — mărimile se referă la soluții de oleum și au aceeași semnificație ca și cele pentru soluțiile de acid sulfuric.

BIBLIOGRAFIE

1. Balasanian I., Grigoriu I., *Stoichiometria procesului de separare prin absorbţie a trioxidului de sulf* (I). Rev. de Chimie (sub tipar).
2. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice*. EDP, Buc., 1972, 409.
3. * * * *Справочник сернокислотчика*. Изд. 2-е, Изд. «Химия», М., 1971, 82, 115.

LA STOÉCHIOMÉTRIE DU PROCESSUS DE SÉPARATION PAR ABSORPTION DE SO_3 (II)

(Résumé)

On établit les processus élémentaires de transformation de masse qui doivent être pris en considération à l'elaboration des bilans de masse et thermique dans le processus de séparation par absorption de SO_3 à formation d'oléum.

On établit ensuite les rélations stoéchiométriques qui tiennent compte du régime thermique et des grandeurs qui sont mesurées courament dans les installations industrielles.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.D. 547.86

PYRIDAZINIUM-YLURES

V. OBTENTION ET RÉACTIVITÉ DES CUMYL-PYRIDAZINIUM-YLURES À CARBANION DISUBSTITUÉ

PAR

MAGDA PETROVANU et MAI VAN TRI

1. Introduction

Dans une Note antérieure [1] nous avons présenté nombre de résultats concernant l'obtention et la réactivité du 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-méthylure à carbanion monosubstitué (I). Cet ylure (I) est caractérisé par une stabilité réduite compte tenu que le groupement benzoylique n'est pas capable, à lui seul, de stabiliser la charge anionique.

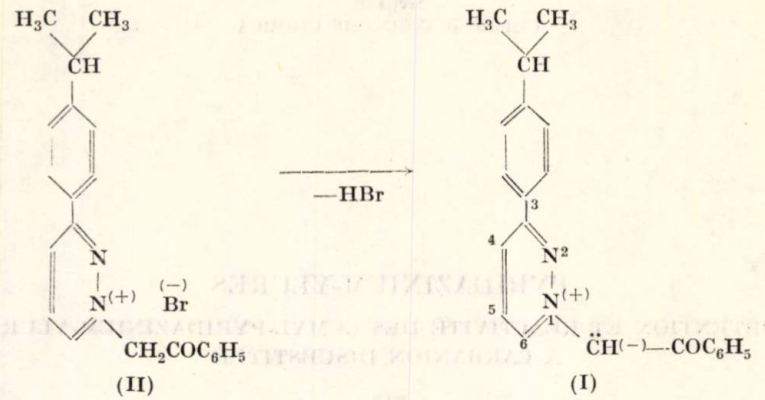
Dans le but d'obtenir des *p*-cumyl-pyridazinium-ylures isolables et stables nous avons envisagé de synthétiser, par différentes voies, des cumyl-pyridazinium-ylures à carbanion disubstitué dans lesquels les substituants du carbanion seraient capables de mieux stabiliser la charge anionique.

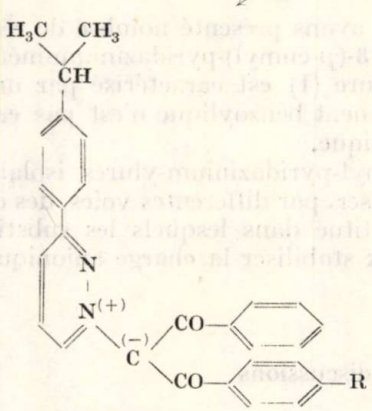
2. Résultats et discussions

Pour l'obtention des cumyl-pyridazinium-ylures à carbanion disubstitué nous avons essayé, en premier lieu, d'appliquer la méthode d'acylation des ylures [2] au 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-méthylure. Ainsi, par l'action des chlorures de benzoyle et de *p*-nitrobenzoyle sur le 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-benzoyl-méthylure *in situ* (obtenu à partir du sel (II)) on a obtenu le 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-dibenzoyl-méthylure (III), respectivement le 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-benzoyl-*p*-nitrobenzoyl-méthylure (IV).

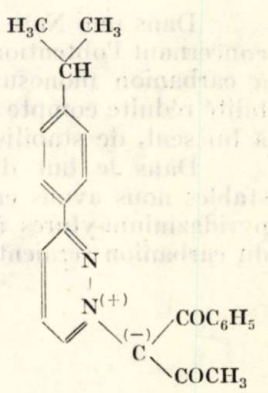
L'ylure (I) *in situ*, traité par l'anhydride acétique, fournit le 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-acétyl-benzoyl-méthylure (V).

Par rapport aux méthodes d'acylation utilisées dans la littérature [2]...[4] nous avons légèrement modifié la méthode expérimentale afin d'éviter le contact de l'eau avec les agents d'acylation, vu la sensibilité de ces derniers envers l'eau (v. la partie expérimentale).





(III) R=H
(IV) R=NO_2



(V)

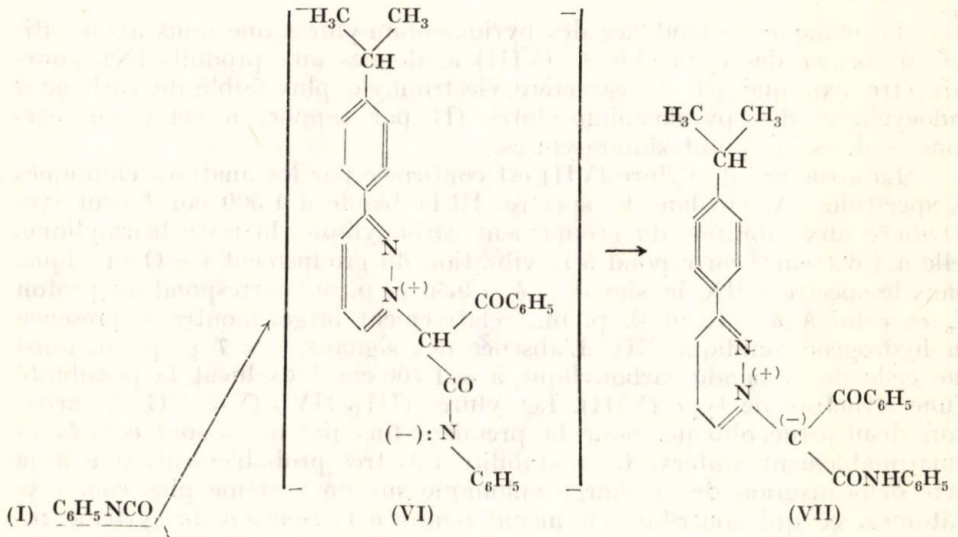
La structure des ylures obtenus a été déterminée par voie chimique et spectrale. Ainsi, dans les spectres IR des produits (III), (IV), (V) on observe des bandes étendues vers ~ 1 500 cm^{-1} beaucoup déplacées par rapport aux bandes des groupements carbonyliques ordinaires (situées autour de 1 700 cm^{-1}); ce déplacement peut être expliqué par l'extension de la charge anionique sur le système β-dicarbonylique [5].

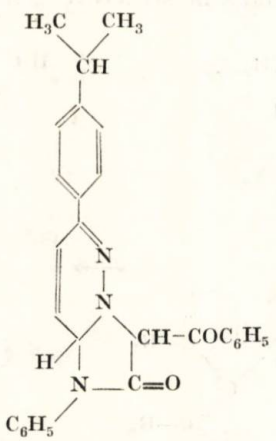
Les spectres RMN sont aussi en accord avec les structures proposées. En général, on observe que les signaux correspondants aux protons H_6 apparaissent à un champ très faible (ofset) ce qui confirme la présence de la charge cationique.

Une autre voie d'accès à la synthèse des pyridazinium-ylures à carbanion disubstitué consiste dans l'addition M i c h a e l des pyridaziniumylures à carbanion actif monosubstitué sur les hétérocumulènes [2].

Ainsi, l'ylure (I) *in situ* traité par l'isocyanate de phényle donne naissance au 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-anilido-benzoyl-méthylure (VII).

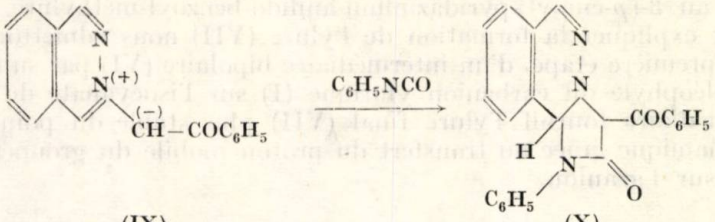
Pour expliquer la formation de l'ylure (VII) nous admettons l'apparition, en première étape, d'un intermédiaire bipolaire (VI) par suite de l'attaque nucléophyle du carbanion ylurique (I) sur l'isocyanate de phényle ; cet intermèdiaire fournit l'ylure final (VII) plus stable du point de vue thermodynamique grâce au transfert du proton mobile du groupement méthynique sur l'azanion.





(VIII)

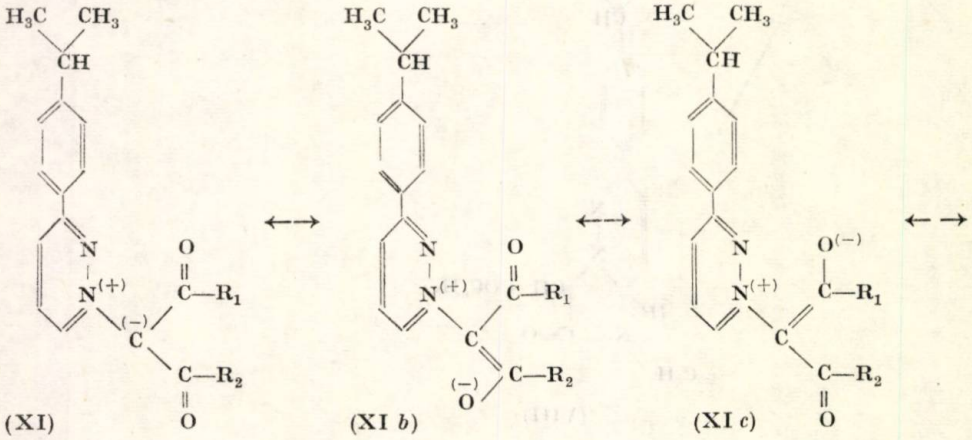
Il est intéressant de remarquer le fait que dans les réactions des phtalazinium-ylures (**IX**) avec les isocyanates on obtient des cycloadducts (**X**) au cours des processus de cycloadditions 3 + 2 dipolaires des phtalazinium-ylures sur les hétérocumulénes [6].



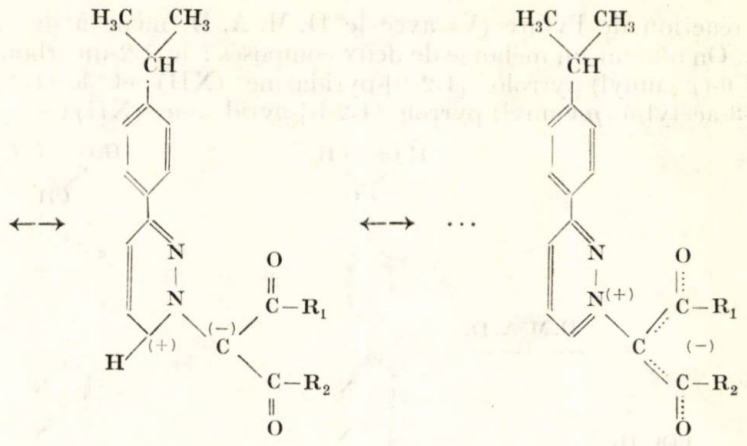
(IX) (X)

Le manque de tendance des pyridazinium-ylures que nous avons utilisé, à former des cycloadducts (VIII) analogues aux produits (X), pourrait être expliqué par le caractère électrophyle plus faible du carbone α endocyclique des pyridazinium-ylures (I) par rapport à celui du carbone α dans les phtalazinium-ylures.

La structure de l'ylure (VII) est confirmée par les analyses chimiques et spectrales. Ainsi, dans le spectre IR la bande à 1 500 cm^{-1} peut être attribuée aux vibratios du groupement carbonylique du reste benzoylique, celle à 1 620 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement C=O amidique. Dans le spectre RMN le signal à $\delta = 9{,}50$ p. p. m. correspond au proton H_6 et celui à $\delta = 12{,}20$ p. p. m., relativement large, montre la présence du hydrogène amidique NH. L'absence des signaux $\delta < 7$ p. p. m. ainsi que celle de la bande carbonylique à $\sim$ 1 700 cm^{-1} excluent la possibilité d'une structure de type (VIII). Les ylures (III), (IV), (V), (VII) à carbanion disubstitué, obtenus pour la première fois par nous, sont colorés et remarquablement stables. Leur stabilité est, très probablement, dûe à la forte délocalisation de la charge anionique sur un système plus complexe d'atomes, ce qui contribue en même temps à l'extension du système résonant, comme on peut le voir dans la structure générale (**XI**) des ylures ci-dessus mentionnés :



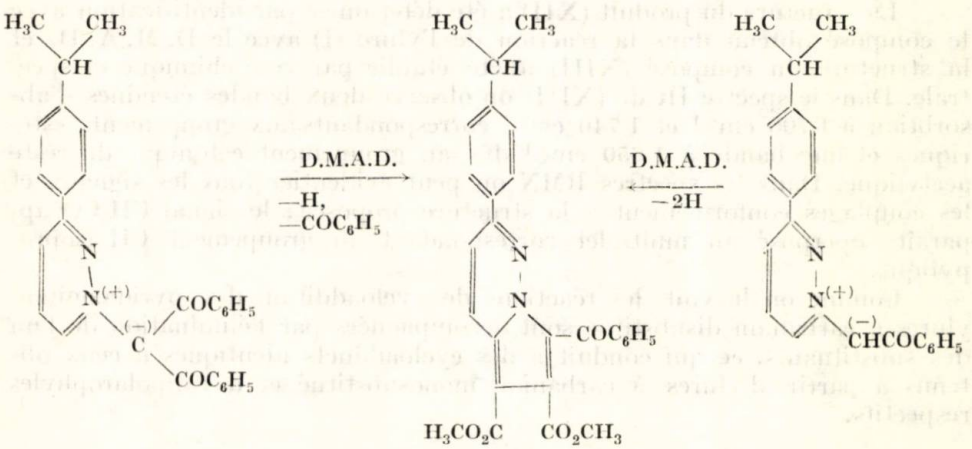
(XI) (XI *b*) (XI *c*)



(XI *a*) (XI *q*)

Possédant une stabilité avançée les ylures (XI, *a*, *b*, *c*, *d* ....) sont, en même temps, suffisamment réactifs pour participer aux réactions de cycloadditions 3 + 2 dipolaires par l'intermède des structures 1,3 dipolaires de „sextet sans double liaison" (XI *a*) [7].

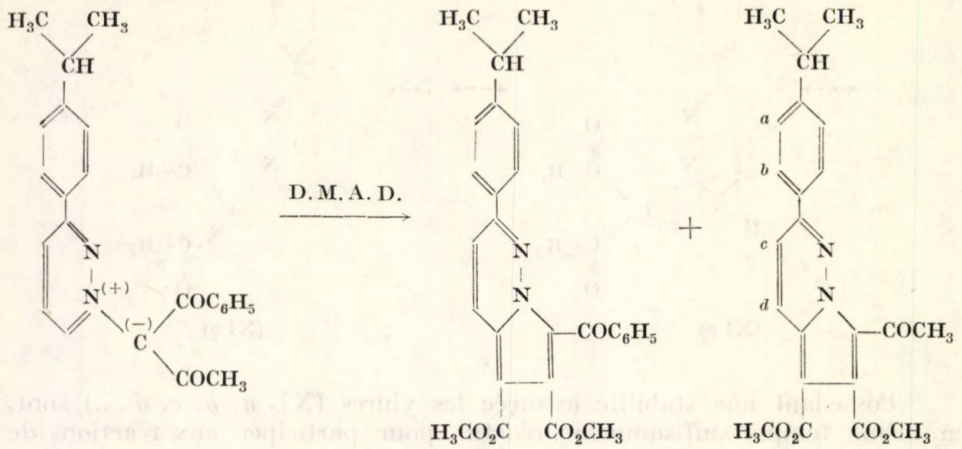
Ainsi, dans la réaction de l'ylure (III) avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle (D. M. A. D.) on a obtenu la pyrrolo-pyridazine (XII), identique au produit qui résulte dans la réaction entre le D. M. A. D. et le benzoyl-3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-méthylure [1] :



(III) (XII) (I)

On peut voir facilement que la réaction a eu lieu avec élimination des éléments de l'aldéhyde benzoïque, très probablement provoquée par l'encombrement stérique du carbanion ylurique.

La réaction de l'ylure (V) avec le D. M. A. D. mène à des résultats différents. On obtient un mélange de deux composés : le 1,2-dicarbométhoxy-3-benzoyl-6-(*p*-cumyl)-pyrrolo [1,2-b]-pyridazine (XII) et le 1,2-dicarbométhoxy-3-acétyl-6-(*p*-cumyl)-pyrrolo-[1,2-b]-pyridazine (XII) :



(V) (XII) (XIII)

Comme on le voit dans le schéma, le cycloadducte (XII) résulte par suite de l'addition 3 + 2 dipolaire de l'ylure (V) au D. M. A. D. accompagnée par l'élimination des éléments de l'acétaldéhyde, tandis que le produit (XIII) résulte au cours du même processus de cycloaddition accompagné par l'élimination des éléments du benzaldéhyde.

La structure du produit (XII) a été déterminée par identification avec le composé obtenu dans la réaction de l'ylure (I) avec le D. M. A. D. et la structure du composé (XIII) a été établie par voie chimique et spectrale. Dans le spectre IR de (XIII) on observe deux bandes étendues d'absorbtion à 1 700 cm^{-1} et 1 740 cm^{-1} correspondants aux groupements estériques et une bande à 1 650 cm^{-1} dûe au groupement cétonique du reste acétylique. Dans les spectres RMN on peut évidentier tous les signaux et les couplages conformément à la structure proposée ; le signal CH_3CO apparaît superposé au multiplet correspondant au groupement CH isopropylique.

Comme on le voit, les réactions de cycloaddition des pyridaziniumylures à carbanion disubstitué sont accompagnées par l'élimination de l'un des substituants, ce qui conduit à des cycloadducts identiques à ceux obtenus à partir d'ylures à carbanion monosubstitué et des dipolarophyles respectifs.

3. Partie expérimentale

3.1. Acylation du 3-(*p*-cumyl)-pyridazinium-phénacylure. Méthode générale

À une solution contenant 5 mmol. de bromure de N-phénacyl-3-(*p*-cumyl)-pyridazinium, 5 mmol. agent d'acylation (chlorure de benzoyle, chlorure de *p*-nitro-benzoyle, anhydride acétique) dans 30 ml $CHCl_3$ on ajoute 10 mmol. de triéthyl-amine, on agite environ 2 heu-

res, on lave trois fois avec environ 30 ml d'eau, on sèche la solution chloroformique sur du Na_2SO_4 anhydre ; on filtre et on ajoute au filtrat de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation du produit.

a) *3-(p-Cumyl)-pyridazinium-dibenzoyl-méthylure (III)*

On l'obtient par la méthode générale à partir du bromure de N-phénacyl-3-(*p*-cumyl)-pyridazinium (II) et du chlorure de benzoyle. On le récristallise dans un mélange de chloroforme et d'alcool méthylique ; cristaux jaunes-oranges à p. f. 200...201°C (déc.). Rd. 1,47 g (70%).

Analyse :	$C_{28}H_{24}N_2O_2$	C%	H%	N%
	Calculé	80,00	5,47	6,66
	Trouvé	79,80	5,67	6,78

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ p. p. m. : doublet 1,30 (6H, $2CH_3$) ; septet 3,00 (1H, CH) ; multiplet 7,1...7,9 (16H aromatiques) ; multiplet 9,90 (1H, H_6) ; $J_{CH,CH_3} = 6,8$; $J_{5',6} = 4,5$; $J_{4',6} = 2$ Hz.
Spectre IR (KBr) : 1 540 cm^{-1} $\nu_{C=O}$.

b) *3-(p-Cumyl)-pyridazinium-benzoyl-p-nitrobenzoyl-méthylure (IV)*

On l'obtient selon la méthode générale à partir du sel (II) et du chlorure de *p*-nitrobenzoyle. On le purifie par dissolution dans du chloroforme à chaud et précipitation par de l'éther de pétrole dans la solution choloroformique refroidie. Produit orange à p. f. 183°C (déc.). Rd. 1,5 g (65%). La faible solubilité du produit dans les solvants organiques n-a pas permis l'enregistrement du spectre RMN.

Analyse :	$C_{28}H_{23}N_3O_4$	C%	H%	N%
	Calculé	72,04	4,09	8,81
	Trouvé	71,90	4,35	9,05

Spectre IR (KBr) : 1560 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 530 cm^{-1} $\nu_{NO_2\,asim}$; 1 380 cm^{-1} $\nu_{NO_2\,sim}$.

c) *3-(p-Cumyl)-pyridazinium-acétylbenzoyl-méthylure (V)*

On l'obtient d'après la méthode générale à partir du sel (II) et de l'anhydride acétique, sous forme de cristaux rouges (dans du benzène). P. f. 182°...183°C (déc.). Rd. 1,45 g (82 %).

Analyse :	$C_{23}H_{22}N_2O_2$	C%	H%	N%
	Calculé	77,09	6,11	7,82
	Trouvé	77,15	5,98	8,00

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) ; δ p. p. m. : doublet 1,25 (6H, $2CH_3$) ; singlet 2,50 (3H, CH_3CO) ; septet 3,00 (1H, CH) ; multiplet 7,2...7,8 (11H aromatiques) ; multiplet 9,7 (1H, H_6) ; $J_{CH,CH_3} = 6,8$; $J_{5',6} = 4,5$; $J_{4',6} = 2$ Hz.

d) *3-(p-Cumyl)-pyridazinium-anilidobenzoyl-méthylure (VIII)*

On suspend 5 mmol de bromure de N-phénacyl-3-(*p*-cumyl)-pyridazinium (II) dans 20 ml de benzène, on ajoute 5 mmol triéthylamine, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on filtre ; on laisse couler le filtrat dans une solution contenant 5 mmol d'isocyanate de phényle dans 10 ml de benzène. On observe, après un certain temps, l'apparition d'un précipité orange qu'on purifie par récristallisation dans un mélange de chloroforme et d'alcool. P. f. 158°...159°C (déc.). Rd. 1,3 g (66%).

Analyse :	$C_{28}H_{25}N_3O_2$	C%	H%	N%
	Calculé	77,24	5,74	9,65
	Trouvé	77,50	6,18	9,70

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ p. p. m. : doublet 1,20 (6H, $2CH_3$) ; septet 3,00 (1H, CH) ; multiplet 7,2...7,80 (16H aromatiques) ; multiplet 9,60 (1H, H_6) singlet large 12,30 (1H, HN) ; $J_{CH,CH_3} = 6,8$; $J_{5',6} = 4,5$; $J_{4',6} = 2$ Hz,

e) *1,2-Dicarbométhoxy-3-benzoyl-6-(p-cumyl)-pyrrolo-[1,2-b]-pyridazine (XII)*

On dissout des quantités équimoléculaires d'ylure (III) et de D. M. A. D. dans du chlorure de méthylène et on abandonne le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 24 heures. On évapore le solvant et on récristallise le résidu dans de l'alcool éthylique ; on obtient des cristaux jaunâtres à p. f. 125°...126°C. Le point de fusion du mélange du produit (XII) avec le produit obtenu antérieurement [1] par une voie différente ne présente aucune dépression cryoscopique.

f) *1,2-Dicarbométhoxy-3-acétyl-6-(p-cumyl)-pyrrolo-[1,2 b]-pyridazine (XIII)*

On procède comme dans le cas précédent à partir de l'ylure (III) et du D. M. A. D. Après l'évaporation du solvant on ajoute de l'acétonitrile et on filtre. Le précipité obtenu est récristallisé dans de l'acétonitrile. On obtient des cristaux jaunes claires à p. f. 222°C. Rd. 20%. On a identifié le produit comme ayant la structure (XIII).

Le filtrat fournit par évaporation du solvant un produit qui après récristallisation dans de l'alcool éthylique se présente sous forme de cristaux jaunes identiques à (XII) à tous les points de vue.

Analyses :	$C_{22}H_{22}N_2O_5$	C%	H%	N%
	Calculé	66,72	5,58	7,10
	Trouvé	66,56	6,55	7,30

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ p. p. m. : doublet 1,30 (6H, $2CH_3$) ; singlet 2,90 (3H, $COCH_3$) ; septet 3,00 (1H, CH) ; singlet 3,90 (3H, CO_2CH_3) ; singlet 4,00 (3H, CO_2CH_3) ; doublet 7,40 (2H, H_a) ; doublet 7,55 (1H, H_d) ; doublet 7,90 (2H, H_b) ; doublet 8,65 (1H, H_c) ; $J_{CH,CH_3} = 6,8$; $J_{a,b} = 7,5$; $J_{c,d} = 9$ Hz.

Spectre IR (KBr) : 1 740, 1 705 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ estérique ; 1 650 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ carbonylique.

4. Conclusions

On a réussi à obtenir, pour la première fois, des pyridazinium-ylures à carbanion disubstitué. Pour l'obtention des ylures (III), (IV), (V), (VII) on a utilisé deux méthodes : a) l'acylation de l'ylure (I) à carbanion monosubstitué ; b) l'addition de l'ylure (I) sur l'isocyanate de phényle. Les *p*-cumyl-pyridazinium-ylures (III), (IV), (V), (VII) obtenus sont isolables et particulièrement stables, grâce à l'extension de la charge anionique sur un système complexe d'atomes.

On a étudié les réactions de cycloaddition 3 + 2 dipolaires des ylures (III) et (V) sur l'acétylènedicarboxylate de méthyle et on a constaté que les réactions ont lieu avec élimination de l'un des groupements attachés au carbanion. On a expliqué ce comportement par l'effet d'encombrement stérique du carbanion ylurique.

Reçu le 23 mai 1975

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique

BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Tri M. V., Bărboiu V., Rev. Roumaine Chim., (à paraître).
2. Kröhnke F., Chem. Ber., **68**, 1 177 (1935).
3. Kröhnke F., Chem. Ber., **70**, 1 114 (1937).
4. Henrick C. A., Ritchie R., Taylor N. C., Austral. J. Chem., **20**, 2 462 (1967).

5. Sauciuc A., Druţă I., Petrovanu M., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1 789 (1971).
6. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe I., Zugrăvescu I., Rev. Roumaine Chim., **14**, 1 153 (1969).
7. Huisgen R., Helv. Chim. Acta, **50**, 2 421 (1967).

PIRIDAZINIU-ILIDE

V. Obţinerea şi reactivitatea cumil-piridaziniu-ilidelor cu carbanion disubstitut

(Rezumat)

Prin reacţia 3-(*p*-cumil)-piridaziniu fenacilidei (I) *in situ* cu diferiţi agenţi de acilare s-au obţinut noi priridaziniu-ilide stabile (III), (IV), (V). Reacţia ilidei (I) cu izocianatul de fenil a condus la ilida (VII). Ilidele carbanion disubstituite (III), (V) reacţionează cu acetilendicarboxilatul de metil conducînd la produşii de cicloadiţie (XII), (XIII) prin eliminarea unuia din substituenţii de la carbanionul ilidic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D.C.547.554

STABLE α-PHENYL SUBSTITUTED SULFONIUM PHENACYLIDS

BY

AL. CAŞCAVAL and I. ZUGRĂVESCU

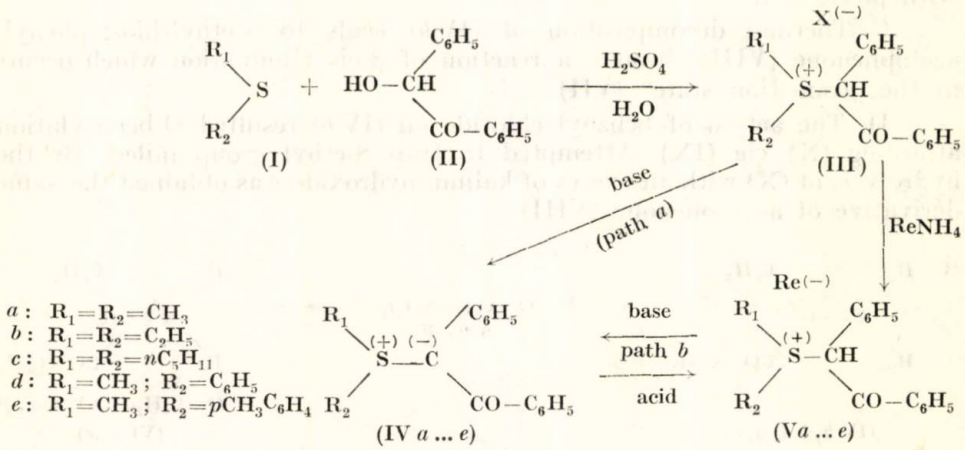
Corresponding Member
of the Academy of the
Socialist Republic
of Romania

1. Introduction

It is already known [1], [2] the route for synthesis of sulfonium salts from the reaction of organic sulfides with alkenes or other unsaturated compounds in acidic catalysis. In a recent paper [3] we have reported on the possibility of the alkylation of organic aliphatic sulfides with secondary or tertiary alcoholes in acidic catalysis. Extending our researches [4], [5] we have now undertaken a study concerning the reaction of certain aliphatic and aliphatic-aromatic sulfides with benzoin.

2. Results

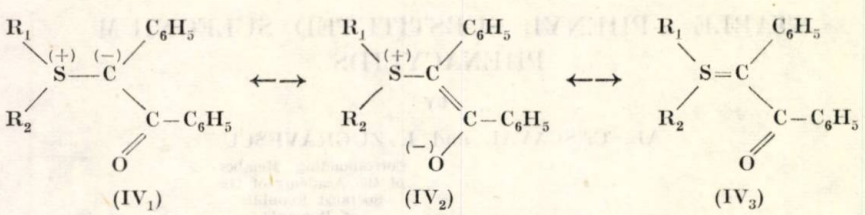
The reaction between sulfides (I *a* ... *e*) and benzoin (II) in the presence of a mixture of concentrated sulfuric acid and glacial acetic acid leads to sulfonium salts (III, $X^- = HSO_4^-$) which, without being isolated, when treated with base afforded the new sulfonium ylids (IV *a* ... *e*, path *a*):



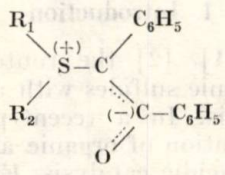
a: $R_1 = R_2 = CH_3$
b: $R_1 = R_2 = C_2H_5$
c: $R_1 = R_2 = nC_5H_{11}$
d: $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$
e: $R_1 = CH_3$; $R_2 = pCH_3C_6H_4$

Sulfonium bisulfates (III) have been characterized as Reinecke salts (V *a* ... *e*) when a solution of Reinecke salt [6] was added for the anionic exchange. From (V *a* ... *e*) with base the same sulfonium ylids (IV *a* ... *e*) are obtained (path *b*, $Re^{(-)}=[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^{(-)}$).

Obviously, the ylids (IV) can be represented as a resonance hybride between formulas (IV_1), (IV_2), (IV_3) or (IV_4):



(IV_1) (IV_2) (IV_3)



(IV_4)

The structure of these new stable ylids was compatible with analysis, I. R. and N. M. R. data (summarized in Table 1), further confirmed chemical by different ways:

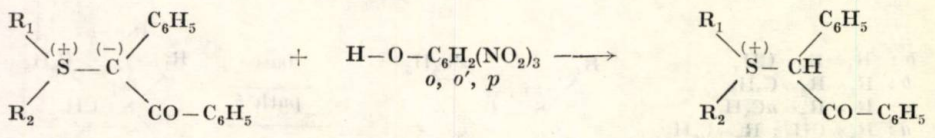
A. The transformation of sulfonium ylids (IV *a* ... *e*) in Reinecke salts (V *a* ... *e*) (path *b* from left to right).

B. The synthesis of picrates (VI *a* ... *e*) by the reaction of (IV *a* ... *e*) with picric acid.

C. Thermal decomposition of (IV *b*) leads to α-ethylthio-α-phenyl-acetophenone (VIII) through a reaction of β-cis elimination which occurs in the „transition state" (VII).

D. The action of benzoyl chloride on (IV *b*) resulted O-benzoylation affording (X) via (IX). Attempted to trap S-ethyl group failed. By the hydrolysis of (X) with an excces of kalium hydroxide was obtained the same derivative of acetophenone (VIII):

B.



(IV *a*, *b*, *c*, *d*, *e*) (VI *a*...*e*)

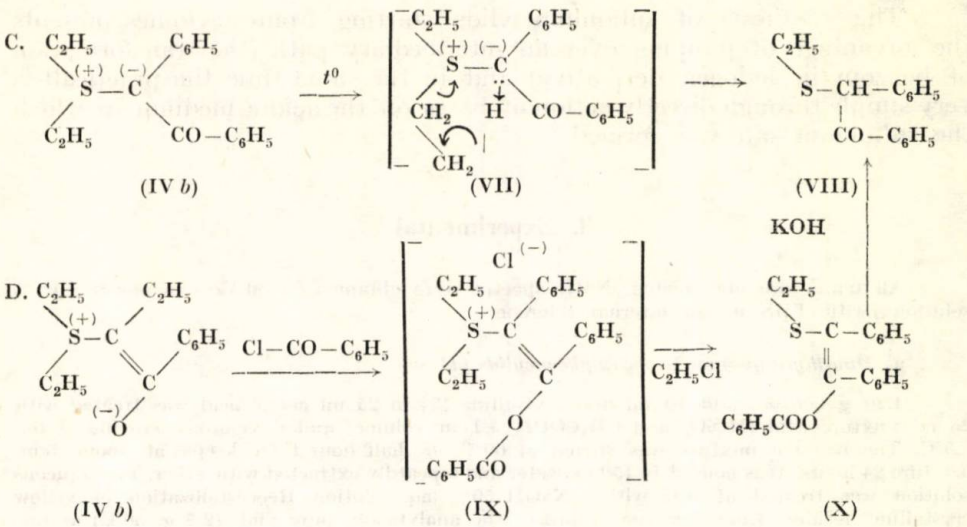


Table 1

Spectral Properties of Novel Sulfonium Ylids

No.	IR state) *) cm^{-1}	Value	NMR	
			Wt.	Assignment (multiplicity) **)
IV *a*	1 515 (KBr)	2.96	6	S-methyl (*s*)
		6.80...7.50	10	aromatic (*m*)
IV *b*	1 510 (KBr)	1.40	6	methyl (*t*)
		3.00	2	S-methylene (*o*)
		4.20	2	S-methylene (*o*)
		6.80....7.50	10	aromatic (*m*)
IV *c*	1 515 (KBr)	0.80...0.98	6	methyl (*t*)
		1.20...1.90	12	methylene (*m*)
		2.68...3.15	2	S-methylene (*m*)
		4.02...4.45	2	S-methylene (*m*)
		6.92...7.40	10	aromatic (*m*)
IV *d*	1 530 (KBr)	3.38	3	S-methyl (*s*)
		7.04...7.78	15	aromatic (*m*)
IV *e*	1 525 (KBr)	2.42	3	methyl (*s*)
		3.30	3	S-methyl (*s*)
		7.00...7.90	14	aromatic (*m*)

*) Ylid carbonyl stretching frequencies are given.
**) *s* for singlet, *m* for multiplet, *t* for triplet, *o* for octet.

The synthesis of sulfonium ylids starting from acyloines presents the advantage of jumping over an intermediary path (the transformation of benzoin in halogen derivative) and in the same time the practicall is very simple through directly action of bases on the acidic medium in which the sulfonium salt was formed.

3. Experimental

All temps are uncorrected. NMR spectra were obtained on 60 Mc machine in $CDCl_3$ solutions with TMS as an internal reference.

a) *Dimethylsulfonium α-phenylphenacylid (IV a)*

4.20 g benzoin and 10 ml dimethylsulfide [7] in 25 ml acetic acid was treated with 25 ml mixture acid (H_2SO_4 and CH_3COOH 5/1 in volume) under vigorous stirring at 0... ...5°C. The reaction mixture was stirred at 60°C one half hour then keeps at room temperature 24 hours. Was poured in 150 ml water and repeatdly extracted with ether. The aqueous solution was treated at 0°C with a NaOH 50% aq. solution. Recrystallization of yellow crystalline residue from benzene afforded the analytically pure ylid (2.5 g, 50%) as fine needles, m. p. 153°...154°C. $C_{16}H_{16}OS$ (256). Requires: C, 75.00; H, 6.25.Found: C, 74.61; H, 6.52.

b) *Diethylsulfonium α-phenylphenacylid (IV b)*

Similar treatment of 4.20 g benzoin with 10 ml diethylsulfide [8] afforded (IV *b*) (2.5 g 30%), m. p. 93°C. $C_{18}H_{20}OS$ (284). Requires: C, 76.05, H, 7.04. Found: C, 75.72; H, 6.89.

c) *Di-n-amylsulfonium-α-phenylphenacylid (IV c)*

Similar treatment of 10 g benzoin with 10 ml di-*n*-amylsulfide [9] afforded (IV *c*: (1 g 10%), m. p. 86°...87°C. $C_{24}H_{31}OS$ (368). Requires: C, 78.26; H, 8.69. Found: C, 78.53) H, 8.83.

d) *Methylphenylsulfonium-α-phenylphenacylid (IV d)*

3.1 g methylphenylsulfide [10] with 4.2 g benzoin in the same manner as up afforded (IV *d*) (1 g light yellow needles, 11%), m. p. 123°C. $C_{21}H_{18}OS$ (318). Requires: C, 79.24; H, 5.66. Found: C,78.74; H, 6.08.

e) *Methyl p-tolylsulfonium-α-phenylphenacylid (IV e)*

1 ml methyl *p*-tolylsulfide [11] with 2 g benzoin afforded working up (IV *e*) (0.8 g, 32%), m. p. 122°...123°C. $C_{22}H_{20}OS$ (332). Requires: C, 79.52; H, 6.02. Found: C, 79.72; H, 6.26.

f) *Dimethyl-desylsulfonium picrate (VI a)*

0.3 g (IV *a*) in 10 ml alcohol with a solution of picric acid (0.5 g in 10 ml alcohol) afforded (VI *a*) (0.4 g, 74%), m. p. 190°...191°C (dec.)

$\nu_{max}^{KBr} = 1\,670,\ 1\,550,\ 1\,370,\ 1\,300\ cm^{-1}$.

g) *Diethyl-desylsulfonium picrate (VI b)*

0.3 *b* (IV *b*) working up afforded (VI *b*) (0.35 g, 65%), m. p. 150°...151°C. $C_{24}H_{23}N_3O_8S$ (513). Requires: C, 56.14; H, 4.48. Found: C, 56.33; H, 4.81. $\nu_{max}^{KBr} = 1\,672,\ 1\,645\ cm^{-1}$.

h) *Methylphenyl-desylsulfonium picrate (VI d)*

0.1 g (IV *d*) afforded (VI *d*) (0.15 g, 93%), m. p. 135°C. $C_{27}H_{21}N_3O_8S$ (537). Requires: C, 60.33; H, 3.91. Found: C, 59.78; H, 4.47. ν_{max}^{KBr} = 1 664, 1 630, 1 340 cm^{-1}.

i) *Methyl-p-tolyl-desylsulfonium picrate (VI e)*

Similar treatment of 0,35 g (IV *e*) afforded (VI *e*) (0.4 g, 67%), m. p. 142°...143°C. $C_{28}H_{23}N_3O_8S$ (561). Requires: C, 59.89; H, 4.09; N, 7.48. Found: C, 59.55; H, 4,42; N, 7.71. ν_{max}^{KBr} = 1 668, 1 635, 1 580, 1 220, 760 cm^{-1}.

j) *α-ethylmercapto-α-phenylacetophenone (VIII)*

0.5 g (IV *b*) was warmed over m. p. (temperature higher als 130°C); a liquid remains in the vessel, it crystallized from alcohol (0.3 g, 33%) m. p. 74°...75°C. $C_{16}H_{16}OS$ (256). Requires: C, 75.00; H, 6.25. Found: C, 75.33; H, 6.51. ν_{max}^{KBr} = 3 100...2 980, 1 678, 1 600, 1 440, 1 200, 1 000 cm^{-1}. The NMR spectrum in $CDCl_3$ exhibited a methyl triplet at δ 1.10...1.35 (3H), a methylene quartet at δ 2.33...2.70 (2H), a methyl singlet at δ 5.55 (1H) and an aromatic multiplet at δ 7.21...8.02 (10 H).

k) *Enole benzoate of α-ethylmercapto-α-phenylacetophenone (X)*

1 g (IV *b*) in 10 ml $CHCl_3$ was treated with 1 ml benzoyl chloride for 5 hours at room temperature. The solid residue obtained by solvent removal was recrystallized from alcohol to afford an analytically pure sample of X(1.1 g, 84%), m. p. 70°...71°C. $C_{23}H_{20}O_2S$ (360). Requires: C, 76.66; H, 5.55. Found: C, 76.45; H, 5.80. ν_{max}^{KBr} = 3 400, 3 000, 1 720, 1 596, 1 440, 1 240, 1 200 cm^{-1}. The NMR spectrum in $CDCl_3$ exhibited a methyl triplet at δ 0.95...1.20 (3 H), a methylene quartet at δ 2.10...2.47 (2H) and an aromatic multiplet at δ 7.02...8.25 (15 H). Hydrolysis of X(0.1 g) with an excess of alcoholic KOH solution afforded (VIII) (0.1 g, 73%) the same compound which are obtaining by thermal decomposition of sulfonium ylid (IV *b*).

Aknowledgements. The authors are grateful to Dr. V. Bărboiu, Macromolecular Institute „P. Poni", Jassy, for NMR spectra.

Received, December 20, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic Chemistry

REFERENCES

1. Schöberl A., Lange G., Liebigs Ann. Chem., **599**, 140 (1956).
2. Bosshard H., Helv. Chim. Acta, **55**, 32 (1972).
3. Caşcaval Al., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **19**, 112 (1973).
4. Zugrăvescu I., Caşcaval Al., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **16**, 81 (1970).
5. Zugrăvescu I., Caşcaval Al., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **17**, 39 (1971).
6. Dakin H. D., Org. Synth. Coll., **II**, 555 (1961).
7. Böhme H., Krause W., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **82**, 426 (1949).
8. Allan D. T., Cullum T. V., Dean R. A., Fidler F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3 627 (1951).
9. Brujchonenko D., J. prakt. Chem., **59**, 596 (1899).
10. Brand D., Kranz W., J. prakt. Chem., **115**, 143 (1927).
11. Hellmann H., Eberle D., Liebigs Ann. Chem., **662**, 188 (1963).

SULFONIU-ILIDE STABILIZATE CU GRUPAREA BENZOIL ŞI SUBSTITUITE ÎN POZIŢIA α CU FENIL

(Rezumat)

Se descrie prepararea unei noi clase de ilide de sulfoniu a căror stabilizare este asigurată pe de o parte de capacitatea electronacceptoare a grupării benzoil iar pe de altă parte de gruparea fenil care este grefată la carbonul ilidic. Se descriu unele transformări chimice ale ilidei (VI b). Se caracterizează compuşii analitic şi spectral (IR, RMN).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

УДК 547.538.141; 542.952.6

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ $-CH_3$ и $-NO_2$ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ α-ХЛОР-β-ФОРМИЛ-СТИРОЛА

ТАТЬЯНА ЛИКСАНДРУ, ЛУЧИЯ ТЭТАРУ, И. МАЗИЛУ и И. КОКЫРЛЭ

1. Введение

Влияние заместителей в бензолом кольце на реакцию полимеризации виниловых мономеров представляют интерес и поэтому, в настоящей работе мы задались целью исследовать полимеризацию α-хлор-β-формил-*n*-метилстирола и α-хлор-β-формил-*n*-нитростирола.

2. Экспериментальная часть

α-хлор-β-формил-(CH_3,NO_2)-стирол был синтезирован по методу, описанному в литературе [1] ... [3], при реакции *n*-замещенных ацетофенонов с реагентом В и л ь с м е й р а.

Термическая полимеризация была произведена в инертной среде, используя стеклянные запаянные ампулы.

3. Результаты и дискуссии

а) *Структура и реактивность мономеров*

Структура виниловых мономеров была установлена при помощи спектральных данных и элементарного анализа. ИК-спектры характеризуются поглощениями ароматического ядра, на которые накладываются поглощения, определяемые этиленовой двойной связью и галогеном, связанным с ненасыщенным углеродом. Во всех спектрах существуют ленты химических функции : $\nu_{C=O}$ при 1 690 $см^{-1}$ (*n*-зам. NO_2) и 1 675 $см^{-1}$ (*n*-зам. CH_3), ν_{NO_2}, принимающая значения 1 355 $см^{-1}$ (ν_{NO_2} сим.) и 1 525 $см^{-1}$ (ν_{NO_2} асим.) ν_{CH_3}, принимающая значения 2 880 $см^{-1}$ (ν_{CH_3} сим.) и 2 913 $см^{-1}$ (ν_{CH_3} асим.).

Термическая устойчивость была оценена посредством термодифференциального анализа. Потери в весе в зависимости от температуры и продолжительность деструкция представлены в таблице 1.

Таблица 1

Термическая устойчивость мономеров

№	Мономер	Температура, °С	Продолжительность деструкция мин.	Потеря в весе %
1	α-Хлор-β-формил-*n*-нитростирол	120...335 335...635 670...860	12...34 34...64 67...86	45,5 92,4 98,5

Влияние заместителей CH_3, NO_2 на реактивность α-хлор-β-формилстирола было оценено при помощи характеристик молекул, которые были вычислены методом ЛКАО-МО Х ю к к е л я. Параметры, использованные в расчетах, были выбраны по данным из литературы для подобных производных [4]... [6]. Полученные оценки представлены в таблице 2.

Таблица 2

Молекулярные характеристики стирола и его замещенных производных

№	Мономер	Полная энергия β	Энергия резонанса β	$F_{C=C}$ среднее	$p^*_{C=C}$
1	Стирол	10,42429	8,42429	0,61776	—
2	α-Хлор-β-формил-стирол	19,5634	9,5634	0,3977	0,7941
3	α-Хлор-β-формил-*n*-метилстирол	23,5436	12,2436	0,3944	0,7850
4	α-Хлор-β-формил-*n*-нитростирол	24,7919	10,7919	0,4125	0,7970

$p^*_{C=C}$ — порядок электронной связи.

Видно что реактивность этих мономеров уменьшается в следующем порядке :

незамещенный дериват > *n*-нитро- > *n*-метил-замещенный дериват. Влияние тех же самых заместителей подобно и в случае фенилацетилена [7].

б) *Термическая полимеризация α-хлор-β-формил-n-CH_3 и n-NO_2 стирола*

При термической полимеризации получаются растворимые полимеры в случае α-хлор-β-формил-*n*-метилстирола и нерастворимые полимеры для *n*-нитро деривата. Влияние температуры и продолжительность реак-

ции на степень превращения и на среднюю степень полимеризации представлены в таблице 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные о термической полимеризации и некоторые характеристики полученых полимеров

Название полимера	Температура °C	Продолжительность реакции	Степень превращения %	$\bar{p}$	Температура плавления °C
А	180	10	18,5	6	256
А	200	10	27,8	7	210
А	230	10	31,8	14	256
А	300	10	44,5	—	—
Б	180	10	68,3	—	185
Б	200	10	79	—	185
Б	230	10	76,4	—	—
Б	300	10	59,6	—	—
А	230	20	83,8	—	—
Б	230	20	77,62	—	—

А — полимер полученный при полимеризации α-хлор-β-формил-*n*-метилстирола ;
Б — полимер полученный при полимеризации α-хлор-β-формил-*n*-нитростирола.

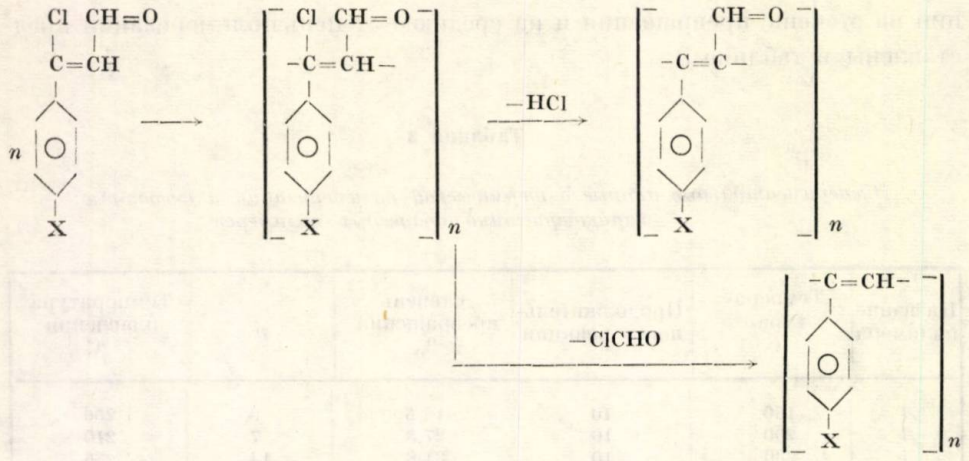
Степень превращения и средняя степень полимеризации возрастают с температурой, самые большие оценки находились для *n*-нитрованого мономера. Выход полимера возрастает при удвоении продолжительности реакции. Значения средней степени полимеризации, а также превращения, соответствуют с данными расчета ЛКАО-МО Хюккеля.

в) Молекулярная структура и свойства полимеров

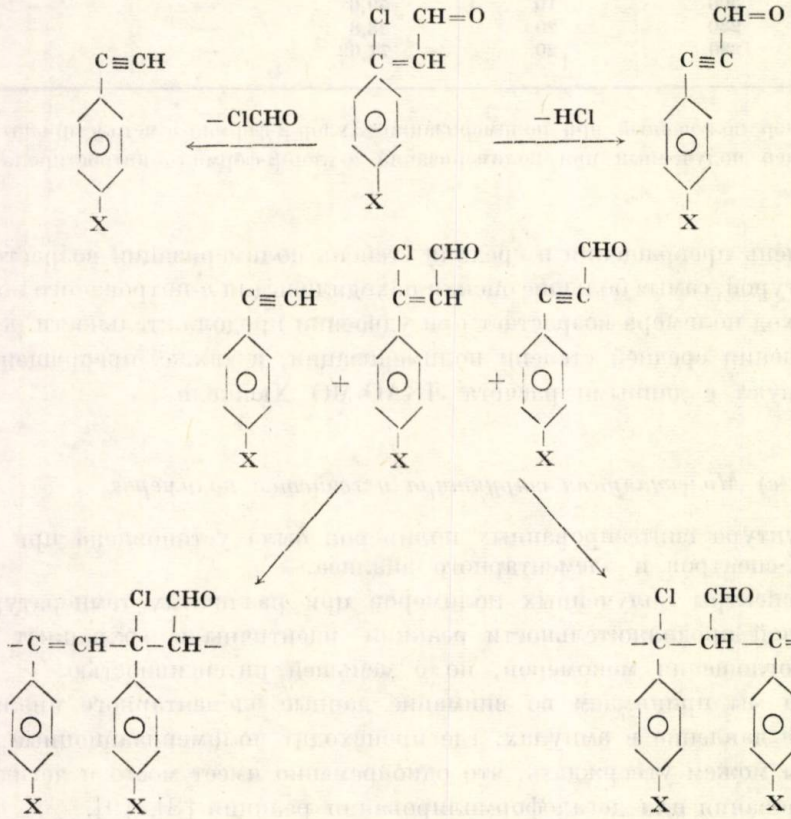
Структура синтезированных полимеров была установлена при помощи ИК-спектров и элементарного анализа.

ИК-спектры полученных полимеров при различных температурах и различной продолжительности реакции идентичны и сохраняют все ленты поглощения мономеров, но с меньшей интенсивностью.

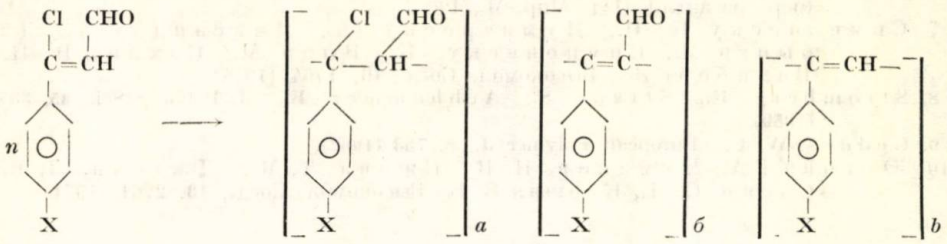
Если мы принимаем во внимание данные элементарного анализа и большое давление в ампулах, где происходят полимеризационные реакции, мы можем утверждать, что одновременно имеет место и дегидрогалогенирования или дегалоформилирования реакция [8], [9].



Температура благоприятствует исключению реакцию. Возможно, что мономер сначала превращается в ацетиленовый мономер который затем полимеризуется или сополимеризуется с виниловым мономером



Можно считать, что в конце концов получаются полифенилацетилены с линейной (растворимый полимер) или разветвленной структурой (нерастворимый полимер) :



Наши результаты согласуются с данными литературы относительно полимеризации 1-хлор-2-формил-винилферроцена [10].

Создание двойных связей подверждается и значениями электропроводности ($\sigma = 10^{-13}\ \Omega^{-1}см^{-1}$ для $X = NO_2$ и $\tau \approx 10^{-12}\ \Omega^{-1}\,см^{-1}$ для $X = CH_3$) которые указывают на полупроводниковые свойства этих полимеров.

Термическая устойчивость синтезированных полимеров была оценена посредством данных термодифференциального анализа, которые доказывают хорошо устойчивость полимера до 225°C. Потери в весе в зависимости от температуры и продолжительности реакции представлены в таблице 4.

Таблица 4

Термическая устойчивость полимера Б

№	Температура °C	Продолжительность деструкции мин.	Потеря в весе %
1	85...225	22	1,5
2	225...325	33	11
3	325...590	60	90
4	710...860	86	100

Благодарим студентов Михаелу Николеску-Горбатый и Хорию Горбатый за исполнение некоторых экспериментов.

Поступила 19 июнь 1975

Ясский политехнический институт,
Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Bodendorf K., Mayer R., B., **98**, 3 554 (1965).
2. Rosenblum M., Brown N., Popenmeier J., Applebaum M., J. Organomet. Chem., **6**, *2*, 173 (1966).
3. Ликсандру Т., ЖОХ, **XLII** (CIV), 1991 (1972).

4. Purcell W. P., Singer J. A., J. Chem., Eng. Data, **12**, 2, 235 (1967).
5. Стрейвизер Э., *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков*, (пер. из англ.) Изд. Мир, М., 1965.
6. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., *Квантовая органическая химия*, (пер. из англ.). Изд. Мир, М., 1967.
7. Симионеску К. И., Думитреску Св., Ликсандру Т., Дэрынгэ М., Симионеску Б., Выцэ М., Сахини В. И., Вейнберг Ж., Высокомол. Соед., **16**, 1464 (1974)
8. Stromberg R., Straus S., Achhammer B., J. Polymer Sci., **35**, 335 (1959).
9. Geddes W. C., European Polymer J., **3**, 733 (1967).
10. Юргова Г.А., Чумаков И. В., Ежова Т. М., Джасин Л. В., Сосин С. Л., Коршак В. В., Высокомол. Соед., **13**, 2761 (1971).

INFLUENŢA SUBSTITUENŢILOR $-CH_3$ ŞI $-NO_2$ ASUPRA POLIMERIZĂRII α-CLOR-β-FORMILSTIRENULUI

(Rezumat)

Se studiază sinteza şi polimerizarea a doi monomeri vinilici substituiţi. Rezultatele experimentale şi calculul orbitalelor moleculare prin metoda Hückel au permis unele aprecieri asupra influenţei substituenţilor asupra reactivităţii monomerilor. Polimerizarea termică a condus la compuşi macromoleculari cu unităţi conjugate şi grupe reactive pe catenă, ce prezintă proprietăţi semiconductoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXI (XXV), Fasc. 3—4, 1975
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 54-92

MATHEMATICAL TREATMENT OF HOMO- AND HETERO-BONDS DISTRIBUTION IN TERPOLYMERS — A REVISED CONCEPT

BY

ADELAIDA LIGA and I. NEGULESCU

1. Introduction

Considering a certain terpolymer and admitting that the kinetical behaviour of the corresponding system of monomers is satisfactory described by the first-order Markov process, then the propagation step is characterized by nine different growing reactions leading to nine possible kinds of bonds.

The aim of the present paper is to establish a new mathematical model for the quantitative determination of F_{ij} fractions of these bonds (the ratio between the number of $m_i - m_j$ bonds and the total number of bonds in terpolymer) and to find the initial monomer composition, M_i, for which the alternation of the monomer units is maximum in the corresponding terpolymer.

2. Numerical Fractions F_{ij} of the Nine Possible Bonds in Terpolymers

The first mathematical treatment of the numerical fractions F_{ij} reffering both to homo-addition bonds (i. e. $i = j$) and to hetero-addition bonds (i. e. $i \neq j$) was given by Tosi [1].

Based on the general equation for F_{ij}:

$$F_{ij} = \frac{K_{ij} m_i M_j}{\sum_{i,j=1}^{3} K_{ij} m_i M_j} \tag{1}$$

and using the simplified steady-state conditions [2], [3]:

$$K_{ij}\, m_i M_j = K_{ji} m_j M_i, \tag{2}$$

we propose the following new set of equations for F_{ij} in which only the initial monomer composition (M_i) is taken into consideration:

a) *Numerical fractions of homo-bonds* $(i = j)$

$$\frac{1}{F_{ii}} = 1 + 2\left(\frac{M_{ji}}{r_{ij}} + \frac{M_{ki}}{r_{ik}}\right) + M_{ji}^2 \frac{r_{ji}}{r_{ij}} + M_{ki}^2 \frac{r_{ki}}{r_{ik}} + 2M_{ji}M_{ki}\frac{r_{ki}}{r_{ik}r_{kj}}, \tag{3}$$

where $M_{ji} = M_j/M_i$ and $M_{ki} = M_k/M_i$, r_{ij}, r_{ik}, etc., being the reactivity ratios.

b) *Numerical fractions of hetero-bonds* $(i \neq j)$

$$\frac{1}{F_{ij}} = 2 + M_{ij}r_{ij} + M_{ji}r_{ji} + \frac{r_{ij}}{r_{ik}}\left(2M_{kj} + M_{ki}\frac{r_{ki}}{r_{kj}}\right) + \\ + M_{ki}\frac{r_{ki}}{r_{ik}}\left(\frac{r_{ij}}{r_{kj}} + M_{kj}r_{ij}\right), \tag{4}$$

where $M_{ij} = M_{ji}^{-1} = M_i/M_j$, $M_{ki} = M_k/M_i$ and $M_{kj} = M_k/M_j$.

The difference between the equations proposed by Tosi [1]:

$$F_{ii} = \frac{m_i M_i}{M_i + \dfrac{M_j}{r_{ij}} + \dfrac{M_k}{r_{ik}}} \tag{5}$$

and

$$F_{ij} = \frac{1}{2}\left[\frac{m_i\left(\dfrac{M_j}{r_{ij}} + \dfrac{M_k}{r_{ik}}\right)}{M_i + \dfrac{M_j}{r_{ij}} + \dfrac{M_k}{r_{ik}}} + \frac{m_j\left(\dfrac{M_i}{r_{ji}} + \dfrac{M_k}{r_{jk}}\right)}{M_j + \dfrac{M_i}{r_{ji}} + \dfrac{M_k}{r_{jk}}} - \frac{m_k\left(\dfrac{M_i}{r_{ki}} + \dfrac{M_j}{r_{kj}}\right)}{M_k + \dfrac{M_i}{r_{ki}} + \dfrac{M_j}{r_{kj}}}\right] \tag{6}$$

and the new eqs. (3) and (4) is that in eqs. (5) and (6) the copolymer composition is also used and it should be calculated using the reduced terpolymerization equation [3]:

$$m_i : m_j : m_k = M_i\left(M_i + \frac{M_j}{r_{ij}} + \frac{M_k}{r_{ik}}\right) : M_j\frac{r_{ji}}{r_{ij}}\left(M_j + \frac{M_i}{r_{ji}} + \frac{M_k}{r_{jk}}\right) : \\ : M_k\frac{r_{ki}}{r_{ik}}\left(M_k + \frac{M_i}{r_{ki}} + \frac{M_j}{r_{kj}}\right). \tag{7}$$

Both eqs. (3), (4) and (5), (6) are valid only if relationship

$$r_{ij}r_{jk}r_{ki} = r_{ji}r_{kj}r_{ik} \tag{8}$$

is satisfied.

The data obtained for F_{ij} taking the terpolymer acrylonitrile (AN)—methacrylic acid (MAc)—methylmethacrylate (MMA) as an example (s. the Appendix for copolymer composition) and using both Tosi eqs. (5), (6) and the new eqs. (3), (4) are listed in Table 1. The obtained results are in good agreement and the differences are mainly due to the fact that the relation (8) is not fully satisfied for the copolymer AN—MAc—MMa.

Table 1

Numerical Bond Fractions F_{ij} for the Terpolymer AN—MAc—MMA of Different Compositions

F_{ij}	Terpolymer I		Terpolymer II		Terpolymer IIII	
	eqs. (3), (4)	eqs. (5), (6)	eqs. (3), (4)	eqs. (5), (6)	eqs. (3), (4)	eqs. (5), (6)
F_{11}	0.0116	0.0415	0.0066	0.00546	0.01026	0.0105
F_{22}	0.2579	0.2793	0.546	0.5853	0.0203	0.0316
F_{33}	0.0117	0.0082	0.0075	0.0043	0.2692	0.31106
F_{12}	0.235	0.248	0.1343	0.1442	0.04312	0.0994
F_{23}	0.0934	0.0681	0.093	0.0681	0.1259	0.0810
F_{13}	0.0187	0.0186	0.0186	0.0187	0.13255	0.1439

3. Alternation Degree in Terpolymers

The alternation degree in terpolymers is taken as the sum of the hetero-bond fractions, i. e. using the simplified steady-state conditions when $F_{ij} = F_{ji}$, etc., by

$$\sum F_{ij} = F_{ij} + F_{jk} + F_{ki}. \tag{9}$$

This equations could be used for determination of the initial monomer composition in order to have a maximum alternation degree (no homo-bonds) in terpolymer. Eqs. (3), (4) enable us to obtain by a simple mathematical treatment the condition (i. e. initial monomer composition) for which the maximum alternation degree is achieved both in binary ($F_{ij\max}$) and ternary copolymerization ($\sum F_{ij\max}$). The maxima of functions (3), (4) and (9) were calculated for the same terpolymer using a simple FORTRAN IV program (s. the Appendices for details). The results are given in Table 2.

Table 2

The Initial Monomer Composition Corresponding to the Maximum Alternation Degree in Copolymers

F	$F_{\max}$	Initial monomer composition			Copolymer composition			Mean sequence length		
		M_i	M_j	M_k	m_i	m_j	m_k	n_1	n_2	n_3
F_{12}	0.329	0.829	0.171	0.000	0.5	0.5	0.0	1	1	—
F_{23}	0.287	0.000	0.447	0.553	0.0	0.5	0.5	—	2	2
F_{31}	0.356	0.729	0.000	0.271	0.5	0.0	0.5	1	—	1
$\sum F_{ij}$	0.4141	0.687	0.124	0.189	0.405	0.394	0.201	1	1	1

Unlike the binary copolymerization in which the maximum alternation degree means an equimolecular copolymer composition, in terpolymers the three components could be present in various concentrations. Moreover, the mean sequence length [1], [4] is the same both in binary copolymers and in terpolymer for the maximum alternation degree. It is very important because starting from polar monomers it is difficult to synthetize polymers containing no homobonds by other means than that proposed in the present paper.

APPENDICES

The programs for determination (by lising of data) of maximum of functions (3) and (4) are given in the Appendices **1** and **2** and the programs for determination of maximum of function (9) are given in the Appendices **3** and **4**.

Following compositions for the copolymer acrylonitrile (1)-methacrylic acid (2)-methylmethycrylate (3) were used for calculation of data of Tables 1 and 2 :

Terpolymer I :

$$M_1 = 0{,}6, \quad m_1 = 0.309;$$
$$M_2 = 0.3, \quad m_2 = 0.596;$$
$$M_3 = 0.1, \quad m_3 = 0.095.$$

Terpolymer II :

$$M_1 = 0.3, \quad m_1 = 0.134;$$
$$M_2 = 0.6, \quad m_2 = 0.807;$$
$$M_3 = 0{,}1, \quad m_3 = 0.059.$$

Terpolymer III :

$$M_1 = 0.3, \quad m_1 = 0.189;$$
$$M_2 = 0.1, \quad m_2 = 0.275;$$
$$M_3 = 0.6, \quad m_3 = 0.536.$$

The reactivity ratios were taken as follows :

$$r_{ij} = 0.093, \quad r_{ji} = 2.50, \quad r_{ik} = 0.15,$$
$$r_{ki} = 1.09, \quad r_{jk} = 0.92, \quad r_{kj} = 0.60.$$

Appendix 1

```
    DIMENSIθN X(21), Y(21), F(21, 21), G(21, 21)
6   READ (105, 1, END = 5) (X(I), I=1, 21), (Y(J), J=1, 21), C1, C2, C3, C4, C5, C6
1   FθRMAT (16F5.4)
    Dθ 2 I = 1, 21
    Dθ 2 J = 1, 21
2   F(I, J)=1/(2+(X(I) * C1)/Y(J) + Y(J) * C2)/X(I) + (C1 * ((2 * (1−X(1) − Y(J)))/Y(J)
    1+ ((C4 * (1 − X(I) − Y(J)))/X(I))/C6))/C3 + (((1 − X(I) − Y(J)) * C4 * ((C1/ C4) +
    ((1 − 2X(I) − Y(J)) * C1)/Y(J)))/X(I))/C 3)
    WRITE (108, 4) (X(I), Y(J), F(I, J). J = 1, 21), I = 1, 21)
4   FθRMAT ('') 21(20X, 'M1 = ', E11.4/11E11.4/11E11.4/11E11.4/9E11.4//))
    Gθ Tθ 6
5   STθP
    END
```

Appendix 2

```
    DIMENSIθN X(1), Y(1), F(1, 1),
7   READ (105, 1, END = 6), C1, C2, C3, C4, C5, C6, E1, E2, F1, F2
```

```
1   F0RMAT (10F5.4)
    I = 1
    J = 1
    X(1) = F1
    Y(1) = E1
2   F(I, J)=1/(2+(X(I) * C1)/Y(J) + Y(J) * C2)/X(I) + (C1 * ((2 * (1−X(I)− Y(J)))/Y(J)
    1 + ((C4 * (1 − X(I)−Y(J)))/X(I))/C6))/C3+(((1 − X(I) − Y(J)) * C4 * ((C1/C4)+((1 −
    2 X(I)−Y(J)) * C1)/Y(J)))/X(I))/C3)
3   WRITE (108, 4) (X(I), Y(1), F(1, 1)
4   F0RMAT ('') 101 ('M1 = ', E14.7,2X, 'M2 = ', E14.7,2X. 'F = ' E14.7//))
    X(1) = X(1) + .001
    Y(1) = 1. − X(1)
    IF(X(1) − F2), 2,2,5
5   G0 T0 7
6   ST0P
    END
```

Appendix 3

```
    DIMENSI0N Y(21), F(21), G(21), H(21), S(21)
    READ (105, 1) (Y(J), J = 1, 21), C1, C2, C3, C4, C5, C6
1   F0RMAT (16F5.4)
    D0 6 K = 1, 21
    X = (K − .99)/20
    D0 5 J = 1, 21
    F(J)=1/(2+X * C1/Y(J)+Y(J) * C2/X+C1 * (2 * (1−X−Y(J))/Y(J)+C4 * (1−X−Y(J))/
1     (X * C6))/C3 + (1 − X − Y(J)) * C4 * (C1/C4 + (1 − X − Y(J)) * C1/Y(J))/(X * C3))
    G(J)=1/(2+X * C3/(1−X−Y(J))+(1−X−Y(J)) * C4/X + C3 * (2 * Y(J)/(1−X−Y(J))+C2
2     * Y(J)/(X * C5))/C1 + Y(J) * C2 * (C3/C5 + Y(J) * C3/(1 − X − Y(J)))/(X * C1))
    H(J) = 1/2 + Y(J) * C5/(1 −X − Y(J)) + (1−X−Y(J)) * C6/Y(J) + C5 * 2 *X/(1−X−Y(J))
3     + X(C1/(Y(J) * C3)/C2 + X * C1 * (C5/C3 + X * C5/(1 − X − Y(J)))/(Y(J) * C2))
5   S(J) = F(J) + G(J) + H(J)
    WRITE (108, 2)X, (Y(J), S(J), J = 1, 21)
2   F0RMAT (', 20X, E11.4/4 (2X, 11E11.4/))
6   C0NTINUE
    ST0P
    END
```

Appendix 4

```
    DIMENSI0N Y(102), F(102), G(102), H(102), S(102)
    READ (105, 1) C1, C2, C3, C4, C5, C6
1   F0RMAT (675.4)
    D0 6 K = 1, 100
    X = + K/1000.
    J = 1
10  Y(J)   + J/1000
    F(J) = 1/(2 + X * C1/Y(J) + Y(J) * C2/X +C1 * (2 * (1−X−Y(J))/Y(J)+C4 * (1−X−Y(J)/
1     (X * C6))/C3 + (1 − X − Y(J)) * C4 * (C1/C4 + (1 − X − Y(J)) * C1/Y(J))/(X * C3))
    G(J) = 1/(2 + X * C3/(1−X−Y(J)) + (1−X−Y(J)) * C4/X + C3 * (2 * Y(J)/(1−X−Y(J)) +
2     C2 * Y(J)/(X * C5))/C1 + Y(J) * C2 * (C3/C5 + Y(J) * C3/(1 −X − Y(J)))/(X * C1))
    H(J)=1/(2 + Y(J) * C5/(1−X−Y(J)) + (1−X − Y(J)) * C6/Y(J) + C5 * (2 * X/(1−X−Y(J))
3     + X * C1/(Y(J) * C3)/C2+ X * C1 * (C5/C3 + X * C5/(1 − X − Y(J)))/(Y(J) * C2))
```

```
    5  S(J) = F(J) + G(J) + H(J)
       IF(J - 100)3, 3, 11
    3  J = J + 1
       G0 T0 10
   11  WRITE (108, 2) X, (Y (J), S(J), J = 1, 100)
    2  F0RMAT ('', 20X, 'M1 = ', E11.4/19(11E11.4/))
    6  C0NTINUE
       ST0P
       END
```

Received, June 27, 1975

Institute of Macromolecular Chemistry „Petru Poni", Jassy

REFERENCES

1. Tosi C., Eur. Polymer J., **6** (2), 161 (1970).
2. Valvassori A., Sartori G., Chim. Ind. (Milan), **44**, 1 091 (1962).
3. Crespi G., Valvassori A., Sartori G., *Copolymerization*. G. E. Ham Edt., Interscience, New York, N. Y., 1964, 279.
4. Coleman B. D., Fox T. D., J. Polymer Sci., A **1**, *3*, 83 (1963).

STUDIUL MATEMATIC AL DISTRIBUŢIILOR HOMO- ŞI HETEROLEGĂTURILOR ÎN TERPOLIMERI — UN NOU CONCEPT

(Rezumat)

Se propune o nouă formulare matematică pentru ecuaţiile care definesc fracţiile numerice atît pentru homo- cît şi pentru heterolegături în terpolimeri. Noile ecuaţii nu consideră decît compoziţia iniţială a amestecului de monomeri permiţînd prin aflarea valorilor extreme şi determinarea compoziţiei iniţiale pentru care gradul de alternare al monomerilor este maxim în terpolimer. Exemplificarea s-a făcut luînd în considerare copolimerul acrilonitril — acid metacrilic — metilmetacrilat de diferite compoziţii.

1976 JUN 2 2'

40822